

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Formulación y caracterización de materiales compuestos de
matriz fenólica reforzados con fibras celulósicas modificadas
tipo viscosa**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ester Rojo Recio

Directores

M^a Virginia Alonso Rubio
Francisco Rodríguez Somolinos

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-695-3346-8

© Ester Rojo Recio, 2011

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química



FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
COMPUESTOS DE MATRIZ FENÓLICA REFORZADOS CON
FIBRAS CELULÓSICAS MODIFICADAS TIPO VISCOSA

MEMORIA

que para optar al Título de Doctor por la Universidad Complutense de
Madrid en el Programa de Doctorado de Ingeniería Química presenta
Ester Rojo Recio

Directores:

M^a Virginia Alonso Rubio y Francisco Rodríguez Somolinos

Madrid, 2011

D^a. M^a Virginia Alonso Rubio y D. Francisco Rodríguez Somolinos, Profesora Titular y Catedrático de Universidad respectivamente, del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid

CERTIFICAN: que el presente trabajo de investigación con el título *“Formulación y caracterización de materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras celulósicas modificadas tipo viscosa”* constituye la memoria que presenta Ester Rojo Recio para optar al grado de doctor, y que ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense bajo su dirección.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Madrid a 11 de Octubre de 2011.

M^a Virginia Alonso Rubio

Francisco Rodríguez Somolinos

Interesada: Ester Rojo Recio

El presente trabajo de investigación ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los profesores D^a. M^a Virginia Alonso Rubio y D. Francisco Rodríguez Somolinos, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su ayuda, dedicación y confianza mostradas durante este tiempo.

La investigación desarrollada se ha enmarcado dentro del proyecto CTQ2007-64071 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, de ahí mi agradecimiento a dicho organismo.

Quiero también expresar mi gratitud a Momentive Specialty Chemicals (antigua Hexion Specialty Chemicals), en especial a D^a. Pilar Pedrosa y a D. Gonzalo Astarloa por su incondicional colaboración, a Sniace a través de D^a. Victoria Peón y a LignoTech Ibérica a través de D. Daniel Gómez.

Tampoco me puedo olvidar de la colaboración y ayuda prestada por D^a. Mercedes Oliet Palá. Incluyo en este capítulo de agradecimientos a otros profesores y compañeros del Departamento que me han ayudado durante estos años, como D. Julián García, D. José Santiago Torrecilla, D^a. Ana Casas, D^a. Belén del Saz-Orozco, D. Juan Carlos Domínguez, D. Marcos Larriba, D. Pablo Navarro y D^a. Silvia García.

Asimismo agradezco la colaboración en la parte experimental del trabajo a D. Juan José Dapena, D^a. Paloma Taboada, D^a. Sara Villalba y D^a. Tamara Santos.

Mención aparte merecen mi familia y amigos, por la paciencia y cariño que siempre me prestan. A mis padres, Isabel y Santiago, a Enrique, Sara, Ana, Paloma, Eva, arandinos... gracias por estar siempre ahí.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS.....	9
2.1	Definición y clasificación de los materiales compuestos	12
2.2	Matrices poliméricas.....	17
2.2.1	Matrices termoplásticas.....	17
2.2.2	Matrices termoeestables.....	18
2.2.2.1	<i>Matrices fenólicas</i>	20
2.2.2.2	<i>Propiedades que confieren las matrices a los materiales compuestos</i>	21
2.3	Fibras celulósicas como refuerzo	23
2.3.1	Composición y estructura de las fibras celulósicas.....	24
2.3.2	Tipos de fibras celulósicas	27
2.3.2.1	<i>Fibras no madereras</i>	27
2.3.2.2	<i>Fibras madereras</i>	28
2.3.2.3	<i>Fibras de celulosa regenerada</i>	29
2.3.3	Fibras de celulosa tipo viscosa.....	30
2.4	Interfase refuerzo-matriz	34

2.5	Modificación superficial de las fibras	38
2.5.1	Tratamiento alcalino o mercerización	40
2.5.2	Modificación con silanos	41
2.6	Procesos de fabricación de materiales compuestos	44
2.7	Técnicas analíticas	49
2.7.1	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	50
2.7.2	Difracción de rayos-X (DRX).....	52
2.7.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).....	55
2.7.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	58
2.7.5	Resonancia magnética nuclear de silicio (^{29}Si RMN).....	59
2.7.6	Determinación de propiedades mecánicas	62
2.7.6.1	<i>Tracción</i>	64
2.7.6.2	<i>Flexión</i>	69
2.7.7	Medida del ángulo de contacto	71
2.8	Propiedades de los materiales compuestos	74
2.9	Aplicaciones	78
3	CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE VISCOSA...	87
3.1	Planteamiento experimental y procedimiento de operación.....	89
3.1.1	Diseño de experimentos y análisis estadístico	90
3.1.2	Tratamiento de mercerización.....	98
3.1.3	Modificación con silanos	101
3.1.4	Materiales y reactivos	104
3.2	Mercerización de las fibras. Resultados y discusión	105
3.2.1	Ensayos previos.....	105
3.2.1.1	<i>Análisis por TGA</i>	105
3.2.1.2	<i>Análisis por SEM</i>	107
3.2.1.3	<i>Selección de los intervalos para el estudio de la mercerización</i>	108
3.2.2	Ciclo de lavado.....	108
3.2.3	Caracterización de las fibras modificadas.....	110
3.2.3.1	<i>Análisis por FTIR</i>	110
3.2.3.2	<i>Análisis por DRX</i>	114

3.2.3.3	<i>Análisis por SEM</i>	115
3.2.3.4	<i>Análisis por TGA</i>	118
3.2.4	Condiciones óptimas del tratamiento.....	119
3.3	Modificación de las fibras con silanos. Resultados y discusión.....	120
3.3.1	Ensayos previos.....	121
3.3.1.1	<i>Análisis por SEM</i>	121
3.3.1.2	<i>Análisis por FTIR</i>	123
3.3.2	Caracterización de las fibras modificadas.....	125
3.3.2.1	<i>Análisis por FTIR</i>	126
3.3.2.2	<i>Análisis por EDS</i>	137
3.3.2.3	<i>Análisis por SEM</i>	143
3.3.3	Condiciones óptimas del tratamiento.....	146
3.4	Comparación de los tratamientos de modificación de las fibras celulósicas.....	150
4	CURADO DE LA MATRIZ FENÓLICA	153
4.1	Planteamiento experimental.....	156
4.2	Materiales.....	158
4.3	Procedimiento de operación.....	159
4.3.1	Formulación y curado de la matriz fenólica.....	159
4.3.2	Preparación de las probetas para los diferentes ensayos.....	160
4.3.2.1	<i>Corte de las probetas</i>	160
4.3.2.2	<i>Pulido de las probetas</i>	161
4.4	Selección de las condiciones óptimas de curado.....	162
4.4.1	Selección de la matriz fenólica.....	162
4.4.2	Estudio del curado de la matriz fenólica.....	164
4.4.2.1	<i>Tensión máxima</i>	165
4.4.2.2	<i>Deformación máxima</i>	170
4.4.2.3	<i>Módulo de elasticidad</i>	175
4.4.2.4	<i>Densidad de energía de deformación</i>	180
4.4.2.5	<i>Cambios morfológicos mediante SEM</i>	185
4.4.2.6	<i>Validación de los modelos aplicados</i>	186
4.4.3	Selección de las condiciones de curado óptimas.....	188

4.5	Secado de la matriz fenólica.....	189
4.6	Condiciones óptimas del curado y secado de la matriz fenólica	192
5	EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON LAS FIBRAS DE VISCOSA	195
5.1	Planteamiento experimental	197
5.2	Procedimiento de operación	199
5.3	Influencia de la modificación de las fibras sobre las propiedades de los materiales compuestos	201
5.3.1	Densidad.....	201
5.3.2	Mojabilidad fibra-resina fenólica.....	203
5.3.3	Propiedades mecánicas	204
5.3.4	Interfase fibra-matriz.....	214
5.3.5	Tratamientos de las fibras propuestos.....	218
5.4	Influencia del porcentaje de fibras en las propiedades de los materiales compuestos	219
5.4.1	Densidad.....	220
5.4.2	Propiedades mecánicas	221
5.4.3	Análisis morfológico de los materiales compuestos	229
5.4.4	Estabilidad térmica.....	233
5.4.5	Selección del porcentaje de refuerzo más eficaz.....	241
5.5	Selección del material compuesto reforzado con mejores propiedades	242
5.6	Comparación con otros materiales	244
6	CONCLUSIONES.....	251
7	BIBLIOGRAFÍA	257

1 INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

El fomento de actividades que buscan la prevención de la contaminación ambiental, el cumplimiento de las nuevas y cada vez más estrictas regulaciones ambientales, el desarrollo sostenible, la ecología industrial, etc., ha desembocado en el desarrollo de una nueva generación de materiales y procesos que han de ser compatibles con el medio ambiente. Dentro de los materiales compuestos, los “*green composites*” se ajustan a esta filosofía. Esta denominación abarca a aquellos materiales basados en una matriz bioplástica reforzada con fibras y/o partículas naturales.

Un material compuesto es un sistema formado por una mezcla o combinación debidamente dispuesta de dos o más micro o macro constituyentes, con una interfase que los separa, que difieren en forma y composición química y son esencialmente insolubles entre sí. La mayoría de los materiales compuestos están formados por un material específico de relleno, que a su vez sirve de refuerzo, y una resina aglomerante (matriz) con objeto de lograr las características y propiedades deseadas. La importancia que tiene para la ingeniería un material compuesto es que dos o más materiales diferentes se combinen para formar otro cuyas propiedades son superiores a las de los

componentes individuales (sinergia). Multitud de materiales corresponden a esta categoría pero los que predominan son los fibrosos y los particulados.

Las fibras sintéticas utilizadas principalmente para reforzar materiales plásticos son tres: vidrio, carbono y aramida. Las fibras de vidrio se usan como refuerzo de matrices de plástico para formar compuestos estructurales y de moldeo. Estos materiales presentan una alta relación entre resistencia y peso, una buena estabilidad dimensional, buena resistencia al calor, al frío, a la humedad y a la corrosión, buenas propiedades de aislamiento eléctrico, facilidad de fabricación y bajo coste (Cotgreave y Shortall, 1977; Karthikeyan *et al.*, 2001). Por todo ello el vidrio es la fibra de refuerzo que más se usa en materiales plásticos.

Respecto a la matriz de los materiales compuestos, los polímeros más frecuentemente empleados son los termoplásticos y las resinas termoestables (Smith y Hashemi, 2006). Las resinas termoestables se convierten en sólidos duros y frágiles por uniones químicas cruzadas que llevan a la formación de una red tridimensional fuertemente unida de cadenas de polímeros (curado). Sus propiedades mecánicas dependen de las uniones moleculares que forman la red y de la extensión y densidad de los enlaces cruzados. Lo primero está determinado por los productos químicos iniciales usados y lo segundo por el control de los procesos de unión reticular que estén involucrados en el curado. Al contrario que las resinas termoestables, los polímeros termoplásticos no tienen enlaces cruzados. Obtienen su resistencia y rigidez de las propiedades inherentes a sus unidades monoméricas y a su elevado peso molecular.

Los materiales compuestos basados en plásticos reforzados con fibras empezaron a utilizarse en 1908 con fibras celulósicas en matrices fenólicas y consistían en unas telas textiles (“*mats*”) o papeles impregnados con la resina y después curados. Posteriormente se extendieron a matrices de urea y melamina y alcanzaron el status de “*comodities*” en los años 40 con fibras de vidrio en poliésteres insaturados. Tras décadas de utilizar fibras artificiales de alto precio y poco ecológicas (fundamentalmente fibras de vidrio), las fibras naturales han llamado la atención en los últimos años a la comunidad científica como material de refuerzo en “*composites*”, motivada por la búsqueda de materiales que sean compatibles con el medio ambiente (Frollini *et al.*, 2004).

Algunas empresas, sobre todo del sector automovilístico, han comenzado a utilizar materiales compuestos reforzados con fibras vegetales, ya que éstas son muy eficientes en la absorción del ruido y son más resistentes y de menor coste que las de vidrio (Riedel y Nickel, 1999; Wötzel *et al.*, 1999; Trindade *et al.*, 2005). Además, son más ligeras y biodegradables y pueden ser obtenidas utilizando un 68 % menos de energía (Mohanty *et al.*, 2004). Es importante destacar otro de los motivos por el que la industria del automóvil está tan interesada en estos materiales reforzados: la Directiva 2000/53/CE establece que para 2015 el 95 % de la masa del automóvil deberá ser reutilizable.

Un importante inconveniente para la utilización de las fibras naturales lignocelulósicas en los materiales compuestos es su naturaleza polar e hidrófila frente al carácter hidrófobo de la mayoría de los polímeros empleados como matriz. Para mejorar la adhesión fibra-matriz es necesario limitar la absorción de agua por parte de las fibras antes de incorporarlas a la matriz (Komai *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2005a). El tratamiento alcalino o mercerización, los métodos de impregnación con polímeros compatibles con la matriz o el empleo de agentes de acoplamiento son algunos de los métodos más empleados para modificar la superficie de las fibras.

La finalidad de este trabajo se concreta en el estudio de nuevos materiales compuestos basados en una matriz fenólica reforzada con fibras celulósicas de tipo viscosa procedentes de madera de eucalipto. El tema es novedoso, en primer lugar por utilizar resinas fenólicas como matriz, que hasta la fecha, dentro de los polímeros termoestables, son las menos probadas. Por otro lado, se incorporan fibras celulósicas procedentes de madera de eucalipto como refuerzo de los materiales, acerca de los cuales hay muy pocos trabajos publicados. La idea expuesta se presenta como una alternativa atractiva para el sector automovilístico. Cabe esperar una disminución apreciable en sus costes de producción, amén de reducir su dependencia respecto a materias primas sujetas a grandes fluctuaciones de precio. Desde el punto de vista del medioambiente destaca la utilización de fibras celulósicas, reciclables y de poco peso, en lugar de las sintéticas, tradicionalmente empleadas y resultantes de procesos petroleoquímicos.

En la primera parte de la memoria se definen y clasifican los materiales compuestos. Se hace un estudio de sus componentes, matriz y refuerzo, evaluando también la interfase entre ellos. Se describe asimismo la modificación superficial de las fibras celulósicas para mejorar la interfase fibra-matriz, prestando especial atención a los tratamientos empleados en este trabajo, que son el tratamiento alcalino o mercerización y la modificación con silanos como agentes de acoplamiento. A continuación se describen los procesos de fabricación de los materiales compuestos, así como las técnicas empleadas en la caracterización tanto de estos materiales como de las fibras celulósicas. Se termina esta parte con las propiedades y aplicaciones más destacadas de los materiales compuestos.

La parte experimental de este trabajo se estructura en tres capítulos: caracterización y modificación de las fibras de viscosa, curado de la matriz fenólica y evaluación de los materiales compuestos reforzados con las fibras de viscosa. Se abordan dos métodos de modificación de las fibras de viscosa, el tratamiento con NaOH o mercerización y la modificación con silanos. En este último caso se estudian dos silanos, el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) y el n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS). Tras estudiar los efectos de la concentración de agente y del tiempo sobre las propiedades de las fibras celulósicas, para cada uno de los tratamientos, se seleccionan las siguientes condiciones: concentraciones de 1 y 5 % de NaOH y un tiempo de 2 h, para el tratamiento de mercerización, y concentraciones de 2,2 y 1,5 % y tiempos de 120 y 100 min, para los tratamientos con los silanos APS y AAPS, respectivamente.

Seguidamente se estudia el proceso de curado de la matriz fenólica. Para la selección de la temperatura y tiempo de curado óptimos se recurre a un diseño factorial de experimentos a dos niveles, que permite el desarrollo de modelos matemáticos capaces de predecir las propiedades de la matriz fenólica curada en cada caso. Tras el análisis de las propiedades mecánicas de la matriz curada bajo distintas condiciones y la observación de su morfología, se seleccionan como condiciones óptimas del proceso de curado de la matriz una temperatura de 75 °C y un tiempo de 2,75 h. A continuación se aborda la etapa de eliminación de agua de la matriz fenólica curada (secado), que proporciona mejoras importantes en las propiedades mecánicas del material final.

Se completa el trabajo con la evaluación de las propiedades de los materiales compuestos reforzados que resultan de incorporar las fibras celulósicas tipo viscosa sin modificar y modificadas a la matriz fenólica. Entre las modificaciones de las fibras, las que llevan a una mejor adhesión fibra-matriz y con esto a mayores valores de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos son el tratamiento con hidróxido sódico al 1 % durante 2 h y la modificación con un 1,5 % del silano AAPS durante 100 min. Se estudia, por último, el efecto del porcentaje de fibras celulósicas sin modificar y modificadas con los dos tratamientos anteriormente expuestos sobre las propiedades mecánicas, morfológicas y térmicas de los materiales compuestos a los que se incorporan. Se selecciona un 3 % como el porcentaje de refuerzo más eficaz, ya que proporciona en general las mejores propiedades a los materiales.

En resumen, el objetivo del trabajo se centra en la preparación de materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras celulósicas sin modificar y modificadas a través de los tratamientos con NaOH o con silanos. Se trata de obtener un material compuesto con buenas propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas, que de acuerdo con los resultados del trabajo, parece conseguirse.

2 MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS

2 MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRAS

En el presente capítulo se introduce el concepto de material compuesto. Se estudian, asimismo, los componentes que lo forman, prestando especial atención a los materiales empleados en este trabajo, que son una matriz termoestable fenólica y fibras celulósicas tipo viscosa, empleadas como refuerzo. Seguidamente, se procede a describir la importancia de la interfase entre ambos componentes y la modificación de las fibras para mejorar dicha interfase. A continuación se incluyen los procesos de fabricación de los materiales compuestos, así como las técnicas empleadas en la caracterización tanto de estos materiales como de las fibras celulósicas. Finalmente se aborda el estudio de las propiedades y aplicaciones más destacadas de los materiales compuestos.

2.1 Definición y clasificación de los materiales compuestos

Un material compuesto (en inglés, “*composite*”) es todo sistema constituido a partir de la unión de dos o más componentes, que da lugar a uno nuevo con propiedades características específicas, no siendo estas nuevas propiedades ninguna de las anteriores (Besednjak, 2005).

En un material compuesto se pueden identificar dos fases: una fase continua denominada matriz y una fase discontinua denominada refuerzo (Figura 2.1). La matriz contribuye con un conjunto de propiedades y su función es estabilizar y repartir las tensiones entre los refuerzos. Está formada por un componente mayoritario, que puede ser de naturaleza metálica, cerámica o polimérica, al que pueden adicionarse distintas cantidades de endurecedores, catalizadores o surfactantes para mejorar sus propiedades. Los refuerzos, por su parte, aportan un conjunto de propiedades diferentes, soportando la tensión mecánica del material. Dichos refuerzos pueden incorporarse bien en forma de fibra, de partícula, o en una combinación de ambas.

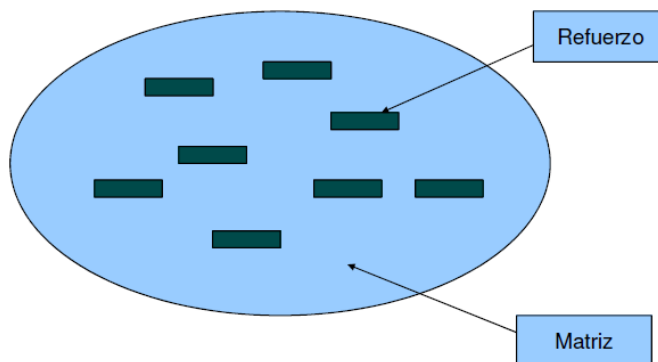


Figura 2.1. Partes de un material compuesto.

Al contrario de lo que se pudiera pensar, el concepto de material compuesto es tan antiguo como la naturaleza misma. Un buen ejemplo de ello es la madera, combinación de fibras de celulosa y una matriz de lignina. Otro ejemplo de material compuesto confeccionado por el hombre en los inicios de la civilización lo constituyen las chozas de adobe y paja, moradas que sentaron las bases de las construcciones actuales.

Aunque los materiales compuestos han existido durante miles de años, la alta tecnología de estos materiales ha evolucionado, ligada a la industria aeroespacial, sólo durante las últimas décadas.

La primera aplicación importante de los materiales compuestos modernos fue el desarrollo de recipientes a presión a base de materiales reforzados con fibra de vidrio. Después, en los años 60, se desarrollaron materiales reforzados con filamentos de boro, impulsados por programas de las Fuerzas Armadas de Estados Unidos para promover estructuras en los aviones a base de materiales compuestos.

Recientemente, el fomento de actividades que buscan la prevención de la contaminación ambiental, el cumplimiento de las nuevas y cada vez más estrictas regulaciones ambientales, el desarrollo sostenible, la ecología industrial, etc., ha desembocado en el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos, los “*green composites*”. Esta denominación abarca a aquellos materiales basados en una matriz bioplástica reforzada con fibras y/o partículas naturales. La Figura 2.2 muestra, a modo de ejemplo, distintos componentes de un coche fabricados con materiales compuestos a base de fibras naturales.



Figura 2.2. Componentes de un coche fabricados con materiales compuestos reforzados con fibras naturales.

A continuación se resumen algunas de las ventajas más significativas que implica el uso de materiales compuestos en lugar de los materiales tradicionalmente empleados, como el acero o el aluminio:

- La reducción de costes:

Aunque el precio final de los materiales compuestos puede ser más alto que el de otros materiales tradicionales, las ventajas de su funcionamiento compensan estos costes. Su mayor durabilidad (reducción de reparaciones y mantenimiento general), ausencia de corrosión y poca sensibilidad a la degradación ambiental y ahorro de peso, conllevan a una reducción final de gastos, entre los que destacan los de explotación y de combustible.

- Una mayor flexibilidad en el diseño:

Los materiales compuestos permiten su optimización para encontrar necesidades específicas, ofreciendo la capacidad de diseñar y fabricar formas complejas para diferentes aplicaciones.

- El cuidado del medio ambiente:

Los materiales compuestos contribuyen al ahorro de combustible al ser más ligeros que otros materiales tradicionales. Además, es posible su reciclaje como materia prima para nuevos productos.

A pesar de sus numerosas ventajas, hoy día existen todavía algunas barreras que impiden la aplicación generalizada de los materiales compuestos, como son la falta de “marketing” en el uso de estos materiales, problemas de suministro de materia prima debido a la alta demanda, la necesidad de formación técnica en su diseño y fabricación, y la necesidad de grandes inversiones en medios productivos por la constante evolución de estos materiales.

La estructura y propiedades de los materiales compuestos dependen de las características de sus componentes por separado y de su compatibilidad. Por ello, a pesar de que existen muy variadas clasificaciones de los materiales compuestos, quizás dos de las más importantes son las que hacen referencia al tipo de matriz y al refuerzo de dichos materiales.

Las matrices de los materiales compuestos pueden ser de cualquiera de los tres tipos de materiales básicos existentes: metálicos, cerámicos y poliméricos. En función del tipo de matriz, los materiales compuestos se pueden clasificar en (Besednjak, 2005):

- Materiales compuestos de matriz metálica. Han sido desarrollados, principalmente, para componentes aeroespaciales y de motores de automoción, debido a que ofrecen numerosas ventajas frente a los materiales metálicos convencionales. Destacan su alta resistencia y bajo peso. Algunos ejemplos de materiales de matriz metálica son las aleaciones de aluminio, bien reforzadas con fibras de boro, bien con partículas de alúmina y carburo de silicio.
- Materiales compuestos de matriz cerámica. Mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y la tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en intervalos de bajas temperaturas. Los refuerzos más empleados en estos materiales son las fibras de carburo de silicio y de óxido de aluminio y las agujas cerámicas de carburo de silicio.
- Materiales compuestos de matriz polimérica. Son materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. En este grupo destacan los materiales de matriz termoestable (resinas poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas), reforzados con fibras de vidrio, aramida o carbono.

Los refuerzos más comúnmente empleados en la fabricación de materiales compuestos son fibras, partículas o una mezcla de ambos. Según el tipo de refuerzo que incorporen, los materiales compuestos se pueden clasificar en (Besednjak, 2005):

- Materiales reforzados con fibras. Al tratarse de elementos en los que una dimensión predomina sobre las otras dos, las fibras pueden orientarse dentro de la matriz a la que se incorporan de distintas formas (Figura 2.3). El principal atractivo de las fibras como material de refuerzo es que poseen una mayor resistencia que el compuesto principal (matriz), brindando la oportunidad de mejorar la resistencia de las estructuras compuestas. Las fibras pueden ser continuas y discontinuas y, según su origen, se clasifican en sintéticas y naturales (Groover, 1997).

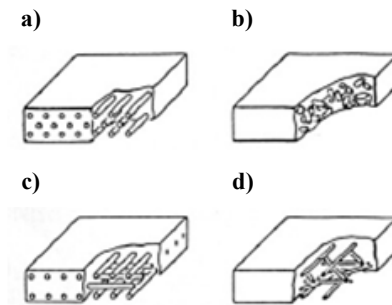


Figura 2.3. Disposición de las fibras de refuerzo. a) Unidireccional (fibras largas), b) aleatoria (fibras cortas), c) ortogonal (mallas ortogonales) y d) en capas alternas.

- Materiales reforzados con partículas u hojuelas. Ambos refuerzos se caracterizan por distribuirse de forma aleatoria en el material y conferirle resistencia y propiedades isotrópicas. Se produce una dispersión que endurece la matriz, restringiendo los movimientos de las dislocaciones del material. De este modo, la matriz queda reforzada y las partículas no comparten la carga.
- Materiales estructurales. Disponen el refuerzo en forma de una estructura ordenada. Las estructuras más comúnmente empleadas son el laminado y el “sándwich” (Figura 2.4). El laminado está formado por una serie de capas de fibra superpuestas que se unen entre sí mediante una matriz de

resina. El sándwich está constituido por dos caras o laminados superficiales (también llamadas pieles) que se encuentran pegadas con sendas capas de adhesivo a ambos lados de un núcleo central.

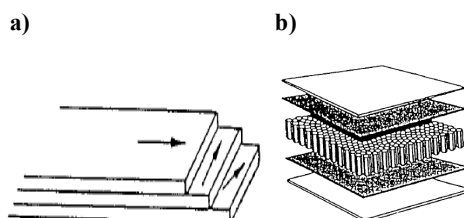


Figura 2.4. Estructuras de materiales compuestos. a) Laminado y b) sándwich.

El objeto de estudio del presente trabajo, atendiendo a las clasificaciones descritas anteriormente, es una material compuesto de matriz polimérica (fenólica tipo resol) reforzado con fibras cortas de celulosa regenerada (tipo viscosa).

2.2 Matrices poliméricas

Los materiales compuestos de matriz polimérica son los más empleados. Los polímeros se pueden clasificar atendiendo a diversos criterios como su origen, morfología, comportamiento térmico, grado de reticulación, etc. En relación a su grado de reticulación, los polímeros más frecuentemente empleados como matriz en materiales compuestos son los termoplásticos y los termoestables, cuyas características se describen a continuación.

2.2.1 Matrices termoplásticas

Se denominan termoplásticos a los polímeros que a temperatura ambiente son deformables y que al calentarse se funden, endureciéndose cuando se enfrían lo suficiente para alcanzar un estado vítreo. No tienen enlaces cruzados y obtienen su resistencia y rigidez de las propiedades inherentes a las unidades monoméricas y de su elevado peso molecular. Sus cadenas pueden unirse mediante fuerzas de Van der Waals (polietileno) o bien por fuertes interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno, o

incluso por anillos aromáticos condensados (poliestireno). Sus propiedades físicas disminuyen gradualmente si se funden y se moldean varias veces (historia térmica).

Normalmente se usan matrices de polímeros termoplásticos con refuerzo de fibra corta para aplicaciones en productos fabricados mediante moldeo por inyección. El material de alimentación está normalmente en forma de pastillas (pellets) que contienen las fibras cortas, de longitud típica 1-3 mm, íntimamente mezcladas y dispersas en la matriz. Las matrices termoplásticas más empleadas son: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el policloruro de vinilo (PVC), el politereftalato de etileno (PET), el teflón (o politetrafluoretileno, PTFE) y el nylon (un tipo de poliamida).

2.2.2 Matrices termoestables

Los polímeros termoestables, comúnmente denominados “resinas”, pasan de estado líquido a sólidos duros y frágiles por uniones químicas cruzadas que llevan a la formación de una red tridimensional fuertemente unida (proceso de curado). Las propiedades mecánicas de estos materiales dependen de las unidades moleculares que forman la red y de la extensión y densidad de los enlaces cruzados. Lo primero está determinado por los productos químicos iniciales usados y lo segundo por el control de los procesos de unión reticular que están involucrados en el curado.

El curado se puede realizar a temperatura ambiente, pero es habitual usar un proceso de curado que suponga el calentamiento a una o más temperaturas durante tiempos preestablecidos para alcanzar unas uniones cruzadas óptimas y con ello unas mejores propiedades. Por eso, a menudo se da un tratamiento de postcurado a una temperatura final relativamente alta que minimiza cualquier posterior curado y cambio de propiedades en servicio. La retracción durante el curado puede provocar tensiones internas en los materiales compuestos (Hull y Clyne, 1981).

Las resinas termoestables son normalmente isotrópicas, siendo independientes sus propiedades físicas de la dirección escogida para la medida. Su propiedad más característica es su respuesta al calor, ya que, al contrario que los termoplásticos, no se

funden al calentarlas. Sin embargo, pierden sus propiedades de rigidez a la temperatura de degradación, que define su límite superior de aplicación en componentes estructurales.

Los polímeros termoestables poseen algunas propiedades ventajosas respecto a los termoplásticos. Por ejemplo, mejor resistencia al impacto, a los disolventes, a la permeación de gases y a las temperaturas extremas. Entre las desventajas se encuentran, generalmente, la dificultad de procesamiento, la necesidad del curado y el carácter quebradizo del material (fragilidad).

Estos polímeros termoestables son las matrices más empleadas en materiales compuestos. En esta aplicación destacan las resinas de poliéster insaturado, las resinas epoxi y las fenólicas (Miravete, 2007). En la Tabla 2.1 se clasifican éstas y otras resinas termoestables en función de la temperatura que pueden soportar en su aplicación final.

Tabla 2.1. Clasificación de las resinas termoestables en función de su temperatura de utilización (Miravete, 2007).

Bajas temperaturas	Poliéster insaturado
Medias temperaturas	Viniléster Epoxi
Medias-altas temperaturas	Fenólica
Altas temperaturas	Bismaleimida Poliimida Ésteres cianato Polieteramida

La mayoría de los autores mezclan estas resinas con distintos tipos de endurecedores para conformar la matriz de los materiales compuestos. Los endurecedores más empleados con los polímeros termoestables son los amínicos (Mäder, 1997; Gassan *et al.*, 1999; Kaddami *et al.*, 2006), pero dependiendo del tipo de resina empleada pueden usarse otros endurecedores como el formaldehído (Milanese *et al.*, 2011) o los anhídridos (Mäder, 1997), que reducen rápidamente la viscosidad del sistema.

2.2.2.1 Matrices fenólicas

La resina fenol-formaldehído (PF) es el producto que resulta de la condensación de sus dos principales constituyentes, el fenol y el formaldehído, los cuales se convierten en moléculas de elevado peso molecular durante la etapa de curado. Aunque habitualmente suelen emplearse el fenol (P) y el formaldehído (F) como materia prima base para la fabricación de esta resina, también se incluyen algunos alcoholes como el metanol (1 %), añadido para estabilizar las soluciones de formaldehído. Dependiendo de la relación molar fenol-formaldehído empleada en la formulación del prepolímero se obtienen resinas de dos tipos:

- Novolacas: sintetizadas en medio ácido, presentan una relación molar fenol-formaldehído superior a la unidad, $P:F > 1$. Antes de curar se comportan como termoplásticos y para iniciar su curado es imprescindible añadir un agente de curado como la hexametilentetramina (HMTA).
- Resoles: formuladas en medio básico, poseen una relación molar fenol-formaldehído inferior a la unidad, $P:F < 1$. Antes de ser curados ya se comportan como polímeros termoestables y el proceso de curado se desarrolla por aplicación de calor (no requieren agente de curado).

Dependiendo de las propiedades que se quieran obtener en las resinas y las aplicaciones a que se vayan a destinar, se hacen con mucha frecuencia mezclas de este tipo de resinas con cargas y aditivos de muy diferentes tipos. Una gran parte de estas mezclas se agrupan bajo la denominación de “baquelitas”, que en general poseen muy buenas propiedades dimensionales y de resistencia mecánica y térmica, siendo reducidos sus costes de procesado.

Si bien desde el punto de vista químico hay dos grandes grupos de resinas fenólicas (novolacas y resoles), en el campo de los materiales compuestos se distinguen distintos tipos de resinas según sea su presentación antes del moldeo y la técnica de moldeo empleada. Desde el punto de vista de su presentación previa al moldeo, las resinas fenólicas pueden presentarse como polvos, en disolución en un medio orgánico y como

resinas líquidas con un cierto porcentaje de agua. Por otro lado, según la técnica de moldeo que se emplee, pueden distinguirse las resinas moldeadas a alta y media presión y las moldeadas a baja presión (Miravete, 2007).

Entre las ventajas más importantes del uso de matrices fenólicas en materiales compuestos destacan su efecto como retardante de llama, que da lugar a bajas emisiones de humos y gases tóxicos (Gibson y Ashby, 1997; Trindade *et al.*, 2004; Megiatto *et al.*, 2010). Entre sus desventajas, por otro lado, destaca la formación de agua durante su curado y sus limitadas propiedades mecánicas frente a otros materiales termoestables como las resinas epoxi.

2.2.2.2 Propiedades que confieren las matrices a los materiales compuestos

La Figura 2.5 muestra un resumen simplificado de algunas de las propiedades de las matrices que pueden emplearse en la fabricación de materiales compuestos (Rosato y Rosato, 2004). Las propiedades de los materiales finales, sin embargo, pueden desplazarse en prácticamente todo el abanico para cada matriz, según las modificaciones y componentes que se introduzcan al material compuesto.

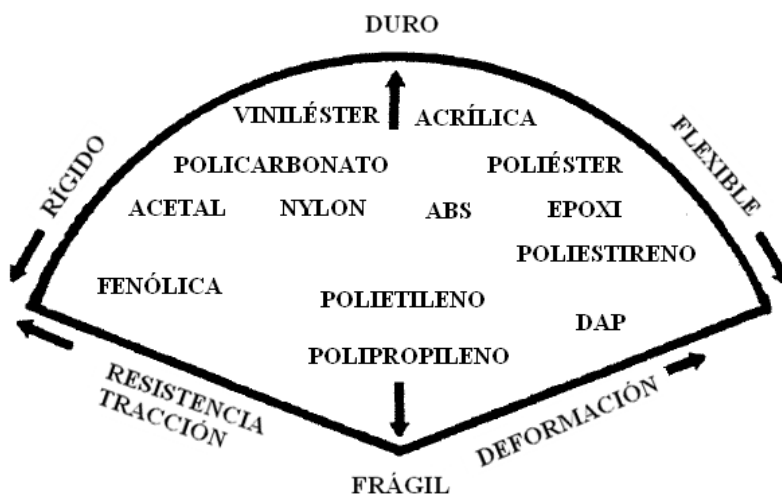


Figura 2.5. Esquema de propiedades de diferentes matrices a emplear en materiales compuestos.

En la Tabla 2.2 se comparan algunas propiedades de las resinas termoestables más destacadas: poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas (Holbery y Houston, 2006; Malkapuram *et al.*, 2008). Estas propiedades son determinantes en la selección del tipo de matriz de un material compuesto, ya que influirán en gran medida en las propiedades finales de éste.

Tabla 2.2. Comparación de propiedades de las resinas poliéster, viniléster, epoxi y fenólicas.

Propiedad	Poliéster	Viniléster	Epoxi	Fenólica
Densidad (g/cm ³)	1,2-1,5	1,2-1,4	1,1-1,4	1,3
Módulo de Young (GPa)	2-4,5	3,1-3,8	3-6	3
Resistencia a la tracción (MPa)	40-90	69-83	35-100	40-50
Deformación de rotura (%)	2	4-71	1-6	2
Resistencia a compresión (MPa)	90-250	100	100-200	-
Temperatura de distorsión (HDT) (°C)	95	-	110	1
Contracción de curado (%)	4-8	-	1-2	-
Absorción de agua (24 h y 20 °C) (%)	0,1-0,3	0,1	0,1-0,4	-

Las resinas de poliéster se emplean con asiduidad para aplicaciones de tipo general debido a que presentan buenas propiedades mecánicas y resistencia a agentes químicos. Su precio, además, es reducido en comparación con otros tipos de resinas. Presentan, sin embargo, algunas desventajas, como ser las resinas con mayor retracción durante el curado y tener un coeficiente de dilatación térmico elevado.

Las resinas epoxi destacan por ser las que tienen mejores propiedades mecánicas (módulo de Young y resistencia), por lo que se emplean de un modo preferente en la elaboración de materiales compuestos estructurales destinados a la industria aeronáutica y espacial.

Las resinas fenólicas, por su parte, son unos de los materiales poliméricos más empleados en la industria, principalmente a causa de su resistencia a elevadas temperaturas y a su excelente comportamiento ante el fuego (Trindade *et al.*, 2004; Manfredi *et al.*, 2008; Megiatto *et al.*, 2010). Sus propiedades intumescentes son superiores a las de las resinas epoxi y de poliéster.

Se detallan a continuación las propiedades más importantes de los materiales compuestos a base de estas resinas (Miravete, 2007), las fenólicas, que son las que se van a utilizar en este trabajo como matriz del material compuesto:

- Excelentes características eléctricas.
- Buena resistencia a temperaturas elevadas.
- Muy buena resistencia al fuego.
- Resistencia al choque.
- Resistencia a la abrasión.
- Buena resistencia al ataque químico y, de forma especial, al de los disolventes orgánicos.
- Excelente adhesión a otras resinas (epoxi, urea-formol, etc.).
- Estabilidad dimensional.

2.3 Fibras celulósicas como refuerzo

Durante el siglo XX, la aplicación de plásticos sintéticos creció extraordinariamente debido a las ventajas que presentan los polímeros sintéticos en cuanto a estabilidad dimensional y plasticidad. Este hecho limitó el uso de fibras vegetales durante ese siglo. Sin embargo, la gran variedad de fibras naturales, su naturaleza renovable, su bajo precio y sus propiedades intrínsecas, han llevado a los investigadores a la búsqueda de nuevas aplicaciones para ellas, como es el caso de su empleo como refuerzo en materiales compuestos, además de sus usos tradicionales en la industria textil, papelera o en la producción de biocarburantes (Trindade *et al.*, 2005).

El empleo de fibras celulósicas en el desarrollo de materiales supone la ruptura con la tendencia tradicional, basada en el uso de fibras sintéticas, como vidrio, carbono o aramida, y con ello un gran avance en la obtención de los denominados “*green composites*”. En los últimos 20 años, el empleo de fibras naturales como refuerzo en

materiales compuestos ha aumentado en gran medida debido a las ventajas que estas fibras tienen respecto a las sintéticas (Bledzki y Gassan, 1999; Mohanty *et al.*, 2000a).

Algunas empresas han empezado a usar materiales compuestos reforzados con fibras vegetales, como es el caso de la industria automovilística. Las fibras naturales son muy eficientes en la absorción del sonido, y comparadas con las fibras de vidrio, son más resistentes a la rotura en numerosos fragmentos. Además, tienen un menor precio, son más ligeras, biodegradables y en su obtención se consume un 80 % menos de energía que en la de las fibras sintéticas (Trindade *et al.*, 2005).

Las fibras celulósicas más comúnmente utilizadas como agentes de refuerzo son: henequén, sisal, fibra de coco, yute, fibra de palma, bambú, madera, papel en su estado natural, algunos residuos celulósicos como pasta, harina de madera, etc. (Herrera-Franco y Valadez-González, 2005). Existen diversos productos agrícolas (trigo, arroz, mazorcas de maíz, etc.) que son también una fuente de celulosa. A pesar de que su contenido en celulosa es menor que en las plantas o en la madera, debido a la gran cantidad de residuos de estos productos que se generan, el refinado de productos agrícolas para la fabricación de materiales compuestos de alto valor añadido podría compensar y abrir nuevos mercados en este sector (Panthapulakkal *et al.*, 2006).

2.3.1 Composición y estructura de las fibras celulósicas

La mayoría de las fibras naturales utilizadas como refuerzo están constituidas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Por ejemplo, las fibras de henequén están formadas por un 60 % de celulosa, un 25 % de hemicelulosa, un 8 % de lignina y un 2 % de ceras (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a). La presencia de grupos hidroxilos y otros grupos polares en las fibras provoca el carácter hidrófilo de las mismas.

El compuesto mayoritario en las fibras es la celulosa. El polímero de celulosa es un polisacárido en forma de cadena lineal de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, que deriva de la unión de n-monómeros de celobiosa. La celobiosa está compuesta por dos

anillos de D-glucosa unidos por un enlace β -glucosídico (unión de los carbonos 1-4) tal y como se muestra en la Figura 2.6.

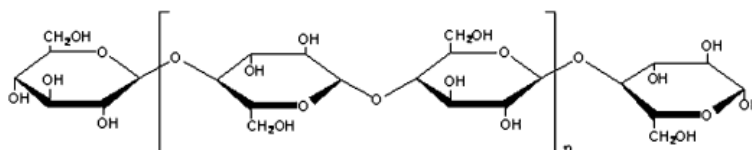


Figura 2.6. Estructura de la celulosa.

Las cadenas de polímero formadas se agrupan paralelamente, unidas por medio de enlaces por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, constituyendo las fibrillas elementales de la microfibrilla de celulosa (Figura 2.7).

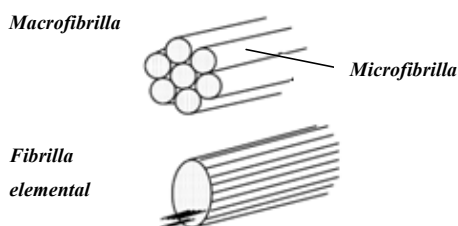


Figura 2.7. Formación de la fibra de celulosa.

La microfibrilla de celulosa tiene una estructura en la que regiones muy ordenadas, zonas cristalinas, alternan con regiones de menor orden, regiones amorfas (Figura 2.8). Las zonas cristalinas son poco reactivas mientras que las regiones amorfas son más accesibles y por lo tanto más reactivas bajo la acción de agentes químicos (Liu *et al.*, 2007).

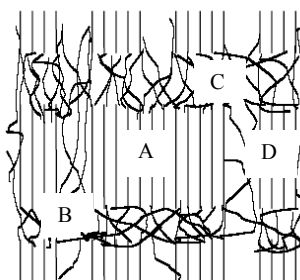


Figura 2.8. Modelo estructural de la celulosa (A, D: zonas cristalinas; B, C: zonas amorfas).

La celulosa cristaliza de diferentes formas dependiendo de la fuente de obtención y de los tratamientos a los que se la somete. De este modo, según la disposición espacial de unas fibras respecto a otras pueden formarse distintos tipos de “celdas unitarias”. En la mayoría de las ocasiones, más de una de estas formas está presente en una misma muestra. Las clases de celdas unitarias se clasifican en celulosa I, II, III, IV, según el valor de los ángulos de sus vértices, como se muestra en la Figura 2.9. Las dimensiones a y b de la figura están expresadas en nm, mientras que la dimensión c (perpendicular al plano del dibujo) es, en todas las celdas, de 1,030 Å (Kroschwitz, 1993).

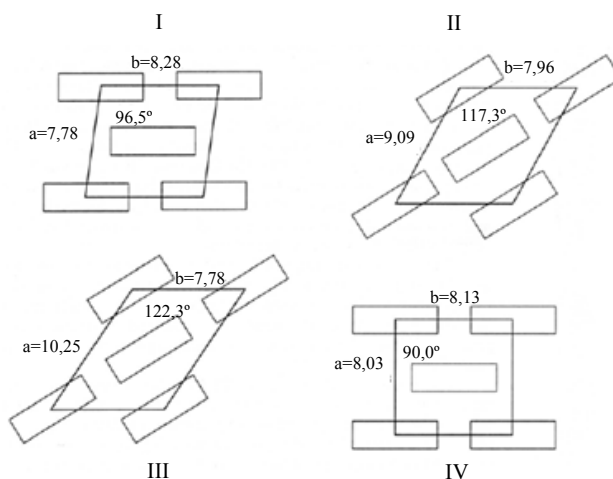


Figura 2.9. Celdas unitarias cristalizadas de celulosa I, II, III y IV.

De las diferentes configuraciones cristalizadas las más importantes son las de celulosa I y celulosa II, mientras que las de celulosa III y IV aparecen como consecuencia de tratamientos específicos de la celulosa, con amoníaco o aminas y glicerol, respectivamente.

La celulosa natural está formada, en la mayoría de los casos, por una mezcla de las estructuras de celulosa I y II, mientras que los polímeros celulósicos obtenidos por disolución y regeneración de la celulosa, como es el caso de las fibras de celulosa tipo viscosa empleadas en el presente trabajo, presentan fundamentalmente la estructura antiparalela de celulosa II.

2.3.2 Tipos de fibras celulósicas

Las fibras celulósicas usadas como refuerzo en materiales compuestos deben clasificarse según su tipo y origen, ya que estos pueden afectar al comportamiento de los materiales finales. Una de las clasificaciones más empleadas es la que distingue las fibras no madereras de las madereras y de las fibras regeneradas a partir de residuos celulósicos.

2.3.2.1 Fibras no madereras

Las fibras no madereras están formadas principalmente por tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. El contenido de estos polímeros, que varía considerablemente entre los distintos tipos de plantas, determina las propiedades físicas y químicas de la fibra. En la Tabla 2.3 se presentan las composiciones y dimensiones de algunos tipos de fibras no madereras (Garcia *et al.*, 1998; Bledzki y Gassan, 1999; Mohanty *et al.*, 2002; Eichhorn y Young, 2004; Jacob *et al.*, 2005).

Tabla 2.3. Composición y dimensiones de algunas fibras de celulosa no madereras.

Fibra	D (μm)	L (mm)	L/D	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Algodón	10-40	12-38	900	85-96	1-3	0,7-1,6
Cáñamo	5-55	10-51	1.000	57-77	14-17	9-13
Lino	9-70	5-38	1.750	-	-	-
Ramio	60-250	11-80	2.400	-	-	-
Sisal	1-8	8-41	150	43-62	21-24	7-9
Trigo	0,4-3,2	8-34	90	29-51	26-32	16-21
Yute	2-5	10-25	100	-	-	-

L/D: Longitud/Diámetro

Una gran cantidad de fibras no madereras, como el yute (*Corchorus capsulares L.*), cáñamo (*Cannabis sativa L.*), lino (*Linum usitatissimum L.*), kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*), sisal (*Agave sisalana*), cáscara de piña (*Anannus comosus*), algodón (*Gossypium spp.*), aceite de palma (*Elaeis guineensis*), etc., han sido empleadas como refuerzo en materiales compuestos (Bledzki *et al.*, 2004; Razera y Frollini, 2004; Aziz *et al.*, 2005; Herrera-Franco y Valadez-González, 2005; Doan *et al.*, 2006; Idicula *et al.*, 2006; Kaddami *et al.*, 2006).

En la Tabla 2.4 se muestran las propiedades a tracción de algunas fibras no madereras y sintéticas, así como el precio referido a la propiedad considerada (Michaeli *et al.*, 1992; Bledzki y Gassan, 1999; Vallejos, 2006).

Tabla 2.4. Propiedades intrínsecas a tracción, propiedades específicas y coste por unidad de cada propiedad para algunas fibras no madereras y sintéticas (precios de 2006).

Refuerzo	σ (MPa)	E (GPa)	ρ (g/cm ³)	Precio (€/kg)	σ/ρ (MPa· cm ³ /g)	E/ ρ (GPa· cm ³ /g)	Precio/ σ (€·10 ⁻³ / kg·MPa)	Precio/E (€·10 ⁻² / kg·GPa)
<i>Fibras no madereras</i>								
Cáñamo	725	40	1,48	0,40	490	27	0,55	1
Lino	1.150	50	1,40	0,50	821	35,7	0,43	1
Sisal	650	38	1,33	0,65	488	28,5	1	1,7
Yute	600	20	1,46	0,50	410	13,7	0,80	2,5
<i>Fibras sintéticas</i>								
Vidrio E	3.447	76	2,60	2,1	1.325	29,2	0,6	2,7
Carbono MT	5.102	241	1,80	42,5	2.835	134	8,3	17,6
Carbono LT	6.205	296	1,80	132	3.447	165	21	44,6
Kevlar 29	3.620	41	1,44	31,5	2.514	28,5	8,7	76,8
Kevlar 149	3.475	186	1,47	66	2.364	126,5	18,9	35,5

σ : tensión máxima; E: módulo de Young; σ/ρ : resistencia específica; E/ ρ : módulo elástico específico

Se observa que las propiedades mecánicas intrínsecas de las fibras naturales no madereras, aunque algo inferiores a las de las fibras sintéticas, no son menospreciables, sobre todo si se tiene en cuenta el valor de sus propiedades específicas. Las fibras naturales presentan un módulo elástico específico comparable al de la fibra de vidrio E o al del Kevlar 29 y, pese a que su resistencia específica es entre 1,5 y 8 veces inferior a la de las fibras sintéticas, puede decirse, en general, que las fibras naturales no madereras poseen unas propiedades mecánicas excelentes para su uso como refuerzo en materiales compuestos. Además, su bajo coste en comparación con el de las fibras sintéticas las convierte en un perfecto sustituto de las mismas.

2.3.2.2 Fibras madereras

Algunos autores han utilizado fibras celulósicas de madera de coníferas y frondosas como refuerzo de materiales compuestos (Abdelmouleh *et al.*, 2004; Bastidas *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005a; Wielen *et al.*, 2006). El comportamiento de los materiales

compuestos reforzados con fibras de coníferas (como el pino) que son largas y ahusadas, puede ser diferente del de aquellos reforzados con fibras de frondosas (como el eucalipto o el álamo), caracterizadas por su menor longitud, así como por estar constituidas por elementos no fibrosos como vasos. En la Tabla 2.5 se muestran las composiciones y dimensiones de las fibras de madera de coníferas y frondosas (Tsoumis, 1991; Garcia *et al.*, 1998; Bledzki y Gassan, 1999; Mohanty *et al.*, 2002; Eichhorn y Young, 2004; Jacob *et al.*, 2005).

Tabla 2.5. Composición y dimensiones de fibras madereras.

Fibra	D (μm)	L (mm)	L/D	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Coníferas	3,3	33	100	30-60	20-30	21-37
Frondosas	1	20	50	31-64	25-40	14-34

L/D: Longitud/Diámetro

2.3.2.3 Fibras de celulosa regenerada

Las fibras de celulosa regenerada, en inglés “*man-made cellulosic fibres*”, también han sido analizadas como refuerzo de materiales compuestos en los últimos años (Felix *et al.*, 1994; Trejo-O'reilly *et al.*, 2000; Franko *et al.*, 2001; Seavey *et al.*, 2001; Seavey y Glasser, 2001; Paunikallio *et al.*, 2003; Paunikallio *et al.*, 2004; Shibata *et al.*, 2004; Ganster y Fink, 2006).

Algunos de los tipos más importantes de celulosa regenerada son el rayón viscosa, la fibra modal y el Lyocell. Todas ellas se obtienen por disolución controlada y posterior regeneración de fibras celulósicas, estando la diferencia entre unas y otras en el procedimiento empleado para ello. Las propiedades físico-mecánicas más destacables de algunas fibras celulósicas regeneradas se muestran en la Tabla 2.6 (Carrillo, 2002). Se incluyen, además, las propiedades de las fibras de algodón y poliéster. La unidad en que se expresa el “título” de las fibras, el dtex, se corresponde con el peso en gramos de 10.000 metros de fibra.

Tabla 2.6. Propiedades físico-mecánicas de fibras de celulosa regeneradas, algodón y poliéster.

Propiedad	Viscosa	Modal	Lyocell	Algodón	Poliéster
Título (dtex)	1,7	1-3,3	0,9-3,3	1,8	1,7
Tenacidad (cN/tex)	22-26	34-36	40-44	24-28	55-60
Elongación (%)	20-25	13-15	14-16	7-9	25-30
Módulo ($\epsilon=5$ %) (cN/tex)	50	110	270	100	210
Grado polimerización	250-350	300-600	550-600	2.000-3.000	-
Retención agua (%)	90-100	75-80	65-70	5-55	3
Tasa de humedad (%)	13	12,5	11,2	8	0,5
Grado fibrilación (0=mín; 6=máx)	1	1	4-6	2	-

Las fibras de celulosa regeneradas (viscosa, modal y Lyocell) mantienen todas las propiedades de las fibras celulósicas naturales, presentando buena absorción de humedad, confort y biodegradabilidad. Sus propiedades mecánicas son, en la mayoría de los casos, superiores a las de las fibras naturales, como el algodón. Los valores de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa regeneradas se acercan a los de algunas fibras sintéticas, como las de poliéster.

2.3.3 Fibras de celulosa tipo viscosa

En el presente trabajo se han seleccionado, entre los distintos tipos de fibras celulósicas, las fibras regeneradas tipo viscosa. Las fibras regeneradas presentan una serie de ventajas sobre las madereras y no madereras anteriormente descritas, como su gran pureza, uniformidad y reproducibilidad de propiedades, que las hace más atractivas para su empleo como refuerzo en materiales compuestos (Bledzki *et al.*, 2008). Entre los distintos tipos de fibras celulósicas regeneradas se ha seleccionado también la viscosa por ser la más ampliamente empleada y la de mayor disponibilidad (Weigel *et al.*, 2002; Ganster *et al.*, 2006; Bledzki *et al.*, 2009; Bledzki y Jazskiewicz, 2010).

La reacción en la que se basa la preparación de las fibras de viscosa, descubierta en 1892 por Cross, Bevan y Beadle y conocida como la “reacción viscosa”, se representa en la reacción [2.1] (Cross *et al.*, 1892). Cuando la celulosa se trata con una disolución concentrada de hidróxido sódico se forma la celulosa alcalina que, si a su vez se trata con disulfuro de carbono, da lugar a una sal sódica del éster de celulosa de ácido carbónico, más familiarmente conocido como “xantato de celulosa”.



Al disolver el “xantato de celulosa” en más hidróxido sódico se obtiene la viscosa que, al pasarse por un baño ácido vuelve a convertirse en celulosa (celulosa regenerada). El nombre viscosa proviene de la naturaleza viscosa de la disolución y es una forma abreviada de denominar a la celulosa tipo viscosa (Ott *et al.*, 1954). El proceso de obtención de la fibra viscosa es uno de los más rentables de la celulosa debido a su bajo coste de operación. Sin embargo, presenta un claro inconveniente, que es el efecto contaminante del disulfuro de carbono, por el cual debe prestarse especial atención al control del proceso.

En la Tabla 2.7 se muestran algunas propiedades mecánicas de las fibras de viscosa, además de las correspondientes a otras fibras, tanto naturales como sintéticas. Las fibras de viscosa poseen valores de la deformación máxima elevados (11,4-20 %), en comparación con la mayoría de las fibras tanto naturales como sintéticas. Los valores de su tensión máxima y su módulo de Young, aunque inferiores a los de las fibras de vidrio, aramida y carbono, son del mismo orden de magnitud que los de la mayoría de las fibras naturales y los de las otras fibras celulósicas regeneradas (modal y Lyocell).

Tabla 2.7. Propiedades mecánicas de distintas fibras, naturales y sintéticas.

Fibra	ρ (g/cm³)	ϵ (%)	σ (MPa)	E (GPa)	Autores
Algodón	1,5-1,6	7-8	287-597	5,5-12,6	(Sridhar <i>et al.</i> , 1982; Zeronian, 1991; Bisanda y Ansell, 1992; Wambua <i>et al.</i> , 2003; Ahmad <i>et al.</i> , 2006)
Yute	1,3	1,5-1,8	393-773	26,5	(Shan y Lakkard, 1981; Sridhar <i>et al.</i> , 1982; Roe y Ansell, 1985; Bisanda y Ansell, 1992; Wambua <i>et al.</i> , 2003)
Lino	1,5	2,7-3,2	345-1500	27,6-40	(Sridhar <i>et al.</i> , 1982; Saheb y Jog, 1999; Adusumali <i>et al.</i> , 2006)
Cáñamo	1,47	1,6-4	690	70	(Roe y Ansell, 1985; Saheb y Jog, 1999)
Kenaf	1,45	1,6	930	53	(Saheb y Jog, 1999)
Ramio	-	3,6-3,8	400-938	61,4-128	(Sridhar <i>et al.</i> , 1982; Zeronian, 1991; Holbery y Houston, 2006)
Sisal	1,5	2-2,5	511-635	9,4-22	(Sridhar <i>et al.</i> , 1982; Roe y Ansell, 1985; Bisanda y Ansell, 1992; Holbery y Houston, 2006)
Coco	1,2	30	175	4-6	(Roe y Ansell, 1985; Bisanda y Ansell, 1992; Hajnalka <i>et al.</i> , 2008)
Viscosa	-	11,4-20	340-600	11	(Zeronian, 1991; Adusumali <i>et al.</i> , 2006)
Modal	-	10,5	437	13,2	(Adusumali <i>et al.</i> , 2006)
Lyocell	-	8,7	556	23,4	(Adusumali <i>et al.</i> , 2006)
Madera kraft	1,5	4,4	1.000	40	(Michell y Willis, 1978; Hajnalka <i>et al.</i> , 2008)
Vidrio-E	2,5	0,5-2,5	2.000-3.500	70	(Saechtling, 1987; Hajnalka <i>et al.</i> , 2008)
Vidrio-S	2,5	2,8	4570	86	(Saechtling, 1987; Bisanda y Ansell, 1992; Hajnalka <i>et al.</i> , 2008)
Aramida	1,4	3,3-3,7	3.000-3.150	63-67	(Saechtling, 1987; Hajnalka <i>et al.</i> , 2008)
Carbono	1,4	1,4-1,8	4.000	230-240	(Saechtling, 1987; Hajnalka <i>et al.</i> , 2008)

ρ : densidad; ϵ : deformación máxima; σ : tensión máxima; E: módulo de Young

La Figura 2.10 muestra las curvas tensión-deformación para algunas de las fibras regeneradas de origen natural más importantes (Lyocell, modal y viscosa), una de las fibras naturales más resistentes (el lino) y la fibra de vidrio (Adusumali *et al.*, 2006). A pesar de que las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa regenerada son inferiores a las de la fibra de vidrio, que es la fibra más ampliamente empleada como refuerzo, las fibras de celulosa son más competitivas si se tiene en cuenta su reducida densidad, de $1,5 \text{ g/cm}^3$, frente a los $2,5 \text{ g/cm}^3$ de la fibra de vidrio. Además, el carácter no abrasivo de la celulosa, en comparación al de la fibra de vidrio, proporciona una importante ventaja a la celulosa en procesos como la extrusión o el moldeo.

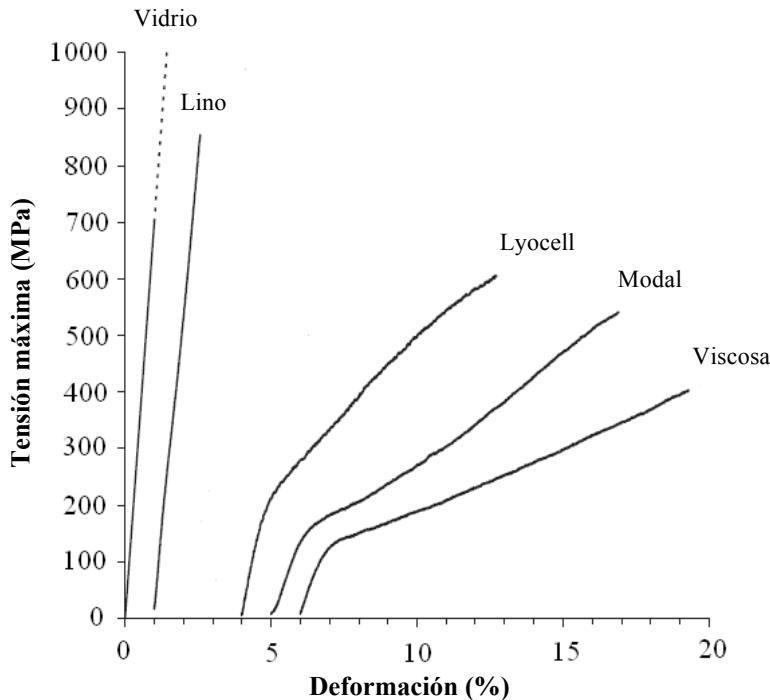


Figura 2.10. Curvas tensión-deformación para algunas fibras.

La diferencia más destacable entre las fibras de celulosa regenerada y las de vidrio y lino es la mayor deformación de las primeras hasta el momento de la fractura (Figura 2.10). Las fibras de vidrio y lino tienen un comportamiento lineal-elástico en todo el intervalo del ensayo, mientras que las fibras de Lyocell, modal y viscosa (regeneradas) muestran una fase lineal-elástica inicial, hasta una deformación de aproximadamente el 1 %, y una segunda fase de comportamiento plástico, hasta la fractura de las fibras.

En el mercado, las fibras de celulosa regenerada también compiten con las fibras de lino, que son las fibras naturales más empleadas como refuerzo en los últimos años (Adusumali *et al.*, 2006). Las propiedades mecánicas de las fibras de lino son, en promedio, muy buenas, pero son muy variables, debido a la variabilidad inherente a las fibras naturales. En comparación, las propiedades de las fibras de celulosa regenerada pueden ser ajustadas a un valor específico, en un intervalo amplio y con variaciones reducidas (Lenz *et al.*, 1994; Fink *et al.*, 2001; Northolt *et al.*, 2001; Kong y Eichhorn, 2005).

2.4 Interfase refuerzo-matriz

La interfase de un material compuesto reforzado es la región de contacto entre la matriz polimérica y el refuerzo. Dicha interfase no presenta un límite bien definido, por lo que es fundamental estudiar la transferencia de esfuerzos que se producen entre las fases.

La estructura y las propiedades de la interfase refuerzo-matriz juegan un papel principal en las propiedades físicas y mecánicas de los materiales compuestos. Las grandes diferencias existentes entre las propiedades elásticas de la matriz y de las fibras deben estar comunicadas a través de la interfase, transmitiendo ésta los esfuerzos que actúan sobre la matriz hacia las fibras. De este modo, si se quiere aprovechar la gran resistencia y rigidez de las fibras, éstas deberán estar fuertemente unidas a la matriz.

La interfase es un factor dominante en las propiedades de tenacidad de rotura de los materiales compuestos y en su respuesta a los ambientes húmedos y corrosivos. Los materiales que presentan una interfase débil tienen una resistencia y rigidez relativamente bajas, pero una alta resistencia a la rotura. Sin embargo, los materiales que tienen una interfase más fuerte presentan una resistencia y rigidez altas pero son frágiles. Este efecto está relacionado con la capacidad de separar y extraer las fibras de la matriz durante la propagación de la fractura (Hull y Clyne, 1981).

La adhesión entre las fibras empleadas como refuerzo y la matriz polimérica puede ser atribuida a una serie de mecanismos que se dan en la interfase, bien como fenómenos aislados, bien por interacción entre ellos (Wake, 1978). Estos mecanismos son los que se resumen a continuación:

- **Adhesión mecánica**

Debido a las formas irregulares de la superficie de las fibras y de la matriz polimérica en estado viscoelástico se puede lograr la difusión de las fibras en el polímero si su grado de fluidez y de mojabilidad es elevado, de tal forma que pueda alcanzar a la mayor parte de la superficie de la fibra y se llegue a establecer un buen grado de unión de carácter mecánico entre ambas fases (Figura 2.11). La limpieza exterior de las fibras, la eliminación de residuos vegetales, de tierra y polvo, junto con la temperatura del polímero y su estado viscoelástico, contribuyen notablemente a incrementar el grado de la adhesión mecánica.

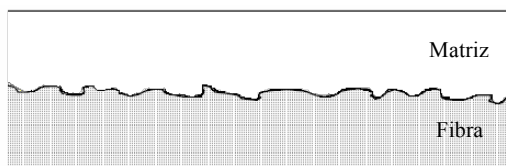


Figura 2.11. Unión formada por adhesión mecánica.

- **Adsorción y humectación (mojabilidad)**

Si dos superficies eléctricamente neutras se ponen lo suficientemente juntas, se da una cierta atracción física entre ellas. Esta atracción se puede comprender mejor considerando el caso de la humectación de las superficies sólidas por líquidos.

En el caso de dos sólidos que se coloquen juntos, aunque se haya eliminado previamente la contaminación y suciedad, la rugosidad de la superficie de ambos a una escala microscópica impide que las superficies entren en contacto excepto en puntos aislados (Figura 2.12). Es por ello que la adhesión lograda al unir ambas superficies es de carácter débil.

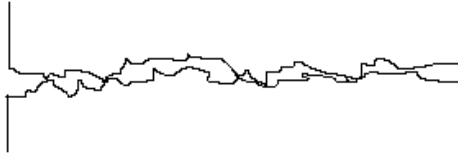


Figura 2.12. Puntos de contacto aislados entre dos sólidos.

En el contacto entre un líquido y un sólido, como es el caso de una matriz en estado líquido y fibras (sólidas), la matriz debe cubrir cada resalte de la superficie de las fibras para desplazar todo el aire y que la humectación sea efectiva.

- **Atracción electrostática**

Estas fuerzas de atracción aparecen entre dos superficies cuando una tiene una carga positiva neta y la otra una carga negativa neta (Figura 2.13). La fuerza de la interfase dependerá de la densidad de carga. Aunque la atracción electrostática probablemente no sea una contribución principal a la resistencia final de la unión fibra-matriz de los materiales compuestos, sí que puede afectar al proceso inicial facilitando la operación de dispersión de las fibras en la matriz.

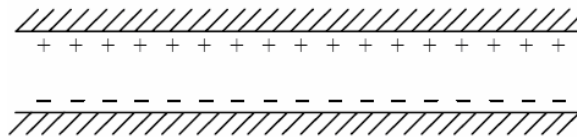


Figura 2.13. Unión formada por atracción electrostática.

- **Enlace químico**

Se forma un enlace químico entre un grupo funcional de la superficie de la fibra y otro compatible de la matriz (Figura 2.14). La fuerza de la unión depende del número y tipo de enlaces. Sin embargo, un defecto en la superficie implica la rotura de los enlaces.

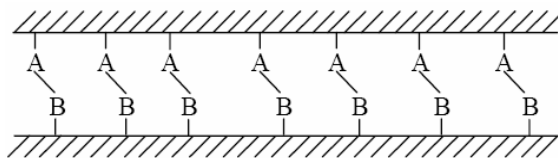


Figura 2.14. Unión formada por enlace químico.

- **Interdifusión**

Es posible formar una unión entre dos superficies de polímeros por la difusión de las moléculas de polímero desde una de las superficies en la red molecular a la otra. De este modo, la fuerza de la unión entre las fibras y la matriz polimérica de un material compuesto dependerá del grado de entrecruzamiento molecular y del número de moléculas implicadas, como se esquematiza en la Figura 2.15. La interdifusión puede ser promovida por la presencia de agentes plastificantes y disolventes, dependiendo el grado de difusión de la concentración molecular, de los constituyentes que intervengan y de la facilidad de movimiento molecular. La interdifusión puede explicar la unión que se consigue cuando las fibras están recubiertas por un polímero antes de incorporarse a la matriz.

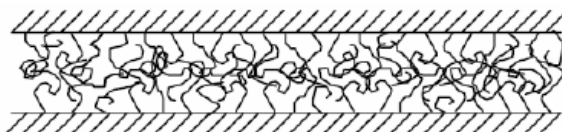


Figura 2.15. Unión formada por interdifusión.

La naturaleza de la unión entre la matriz y la fibra depende tanto de la ordenación atómica y de las propiedades químicas de la fibra, como de la conformación molecular y constitución química de la matriz de los polímeros. Por este motivo, la interfase es específica para cada sistema de fibra y matriz.

Un concepto fundamental cuando se plantea el empleo de las fibras naturales como refuerzo de un material polimérico es la compatibilidad existente entre estos dos materiales. El marcado carácter hidrófilo de las fibras celulósicas difiere en gran medida del carácter hidrófobo de la mayor parte de los polímeros empleados en la fabricación de materiales compuestos, dando lugar a interfases débiles entre ambas sustancias. Esta situación hace que una parte importante de las investigaciones acerca de materiales

compuestos se centre en tratar de mejorar esta compatibilidad por la vía de modificar el carácter hidrófilo de las fibras para lograr la mejor unión fibras-matriz. Sólo de este modo podrán aprovecharse la gran resistencia y rigidez de las fibras.

Entre las técnicas disponibles en la actualidad, las más útiles para caracterizar las interfases de materiales compuestos son: infrarrojos (IR) y espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), espectroscopía electrónica Auger (AES), espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), espectroscopía de dispersión de iones (ISS), resonancia magnética nuclear (RMN), dispersión de rayos-X en ángulo grande y pequeño (WAXS y SAXS) y la medida del ángulo de contacto.

Además de estas técnicas analíticas, la microscopía electrónica de barrido (SEM), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM) también proporcionan información muy valiosa sobre la morfología, la interacción físico-química en la región de la interfase y su composición (Kim y Mai, 1998).

2.5 Modificación superficial de las fibras

La modificación de las fibras de celulosa para su uso como refuerzo en materiales compuestos, de matriz generalmente hidrófoba, es necesaria atendiendo a la estructura cristalina de dichas fibras y a su carácter hidrófilo. Incluso en los casos en los que la matriz del material compuesto sea de naturaleza hidrófila, la modificación superficial de las fibras es necesaria en determinadas ocasiones para intensificar la adhesión fibra-matriz (Razera y Frollini, 2004; Trindade *et al.*, 2005; Paiva y Frollini, 2006).

La modificación de las fibras permite que las reacciones puedan tener lugar en más regiones, no sólo en su superficie o en sus regiones amorfas, aumentando por tanto la reactividad de la fibra (Liu *et al.*, 2007). Además, la modificación superficial fomenta la adhesión de las fibras a las matrices poliméricas, facilita la dispersión de las fibras y disminuye la captación de humedad (Herrera-Franco y Valadez-González, 2005; Jacob *et al.*, 2005). Es imprescindible también la modificación de las fibras celulósicas

(hidrófilas) en los casos en los que van a combinarse con matrices hidrófobas, debido a su incompatibilidad. En todos estos casos la modificación superficial de las fibras persigue los siguientes objetivos:

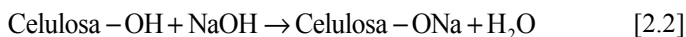
- Mejorar la compatibilidad refuerzo-matriz.
- Aumentar el grado de individualización de las fibras.
- Eliminar las ceras que puedan contener.
- Reducir su carácter hidrófilo.

La modificación superficial se puede llevar a cabo mediante tratamientos físicos o químicos. Los primeros modifican la parte más externa de la superficie de las celdas pero no cambian sustancialmente las propiedades higroscópicas de las fibras. Entre ellos destacan el aire ionizado y los recubrimientos con poliestireno (Razera y Frollini, 2004; Jacob *et al.*, 2005). Los tratamientos químicos, más ampliamente empleados, provocan modificaciones permanentes, alterando las paredes celulares de las fibras. Existen numerosas alternativas para la modificación química de las fibras: tratamiento alcalino (mercerización), acetilación, empleo de agentes de acoplamiento, cianoetilación, reacciones heterogéneas de esterificación, uso de agentes catiónicos, copolimerización de monómeros en la superficie de la fibra, uso de copolímeros de anhídrido maleico-polipropileno, o pre-impregnación de las fibras con una disolución de poliolefinas/xileno, entre otros (Bledzki y Gassan, 1999; Joseph *et al.*, 2003a; Eichhorn y Young, 2004; Jacob *et al.*, 2005).

Se describen a continuación los dos tratamientos químicos que van a emplearse en el presente trabajo, la mercerización y la modificación con silanos como agentes de acoplamiento entre fibras y matriz polimérica. Se ha seleccionado la mercerización por su sencillez, bajo coste y los buenos resultados obtenidos por diversos autores (Gassan y Bledzki, 1999; Colom y Carrillo, 2002; Bledzki *et al.*, 2004). El tratamiento con silanos se ha seleccionado, además de por sus excelentes propiedades como agentes de acoplamiento, por la posibilidad que ofrece de emplearse de forma complementaria con la mercerización (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Sreekala *et al.*, 2000; Pickering *et al.*, 2003; Herrera-Franco y Valadez-González, 2005; Maya *et al.*, 2008).

2.5.1 Tratamiento alcalino o mercerización

El tratamiento alcalino o mercerización modifica la superficie de las fibras mediante la eliminación de impurezas (ceras y grasas) y de este modo produce una topografía rugosa que da lugar a una mejor interacción fibra-matriz. Uno de los reactivos más empleados por su disponibilidad y bajo coste es el hidróxido sódico. Su reacción con las fibras de celulosa se muestra en la ecuación [2.2].



Durante el tratamiento con sosa las fibras de celulosa se hinchan y la distancia entre las moléculas aumenta, lo que provoca que los puentes de hidrógeno se debiliten e incluso se rompan. Al mismo tiempo, las moléculas de hidróxido sódico penetran en la región cristalina, lo que produce una disminución de la cristalinidad y del grado de orientación de las fibras (Liu *et al.*, 2007).

En el caso de fibras naturales, en las que predomina la estructura de celulosa nativa I, la mercerización transforma parcialmente dicha estructura nativa a celulosa II, incrementando la fase amorfa de las fibras. En el caso de fibras regeneradas, compuestas de celulosa II, el tratamiento alcalino produce únicamente el aumento de la fase amorfa de las mismas (Mwaikambo y Ansell, 2003).

Pese a que las condiciones de mercerización óptimas para la incorporación de las fibras como refuerzo en materiales compuestos son bien distintas dependiendo del tipo de fibra, la mayoría de los autores coinciden en señalar que la degradación de las fibras es despreciable en los tratamientos a temperatura ambiente y concentraciones inferiores al 8 % en peso de NaOH (Colom y Carrillo, 2002; Mwaikambo y Ansell, 2003).

Algunos autores atribuyen el incremento de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos que incorporan fibras tratadas con NaOH a la eliminación de impurezas superficiales, lo que aumenta el área interfacial de contacto fibra-matriz (Ray *et al.*, 2001; Herrera-Franco y Valadez-González, 2005). Otros atribuyen las mejoras

mecánicas a la eliminación de parte de la lignina de las fibras, que favorece la dispersión de las fibras en la matriz (Albano *et al.*, 2001; Zuluaga *et al.*, 2009).

2.5.2 Modificación con silanos

Los silanos están considerados como unos de los agentes de acoplamiento más eficaces al actuar formando enlaces covalentes entre las fibras y la matriz (Xie *et al.*, 2010). Dichos agentes se emplean de manera extensiva en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras sintéticas (especialmente de vidrio), teniendo una gran aceptación y buenos resultados. Entre los objetivos que persigue el tratamiento de las fibras con silanos destacan (Abdelmouleh *et al.*, 2004):

- Modificar las propiedades de la superficie de las fibras.
- Reforzar la unión entre la matriz y las fibras.
- Reducir la sensibilidad del material hacia el agua.

Estudios recientes demuestran la posibilidad de utilizar silanos como modificadores de las fibras de celulosa, ya que presentan una buena afinidad hacia ellas. Además son reactivos que se venden a gran escala y puede disponerse de ellos fácilmente. En la Tabla 2.8 se muestran los silanos más estudiados en la bibliografía para el caso de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales (Miller *et al.*, 1988; Maldas *et al.*, 1989; Serier *et al.*, 1991; Tesoro y Wu, 1991; Gassan y Bledzki, 1997; Matuana *et al.*, 1998; Nachtigall *et al.*, 1999; Pickering *et al.*, 2003; Abdelmouleh *et al.*, 2004; Abdelmouleh *et al.*, 2005; Abdelmouleh *et al.*, 2007).

Tabla 2.8. Tipos de silanos empleados en materiales compuestos reforzados con fibra natural.

Estructura	Grupo funcional	Abreviatura	Matriz
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	Alquilo	HDS	Goma natural, polietileno
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	Amino	APS	Acrílica, epoxi, fenólica, melaminas, nylon, PVC, uretanos
$\text{R}_2-\text{Si}-\text{Cl}_2$	Cloro	DCS	Polietileno, PVC
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$	Cloropropil	CPS	Epoxi, fenólica, nylon, poliolefinas, uretanos
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	Diamino	AAPS	Acrílica, epoxi, fenólica, melaminas, nylon, PVC, uretanos
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$	Glycidoxo	GPS	Epoxi, goma butílica, polisulfito
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$	Mercapto	MRPS	Goma natural, PVC
$(\text{RO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$	Metacril	MPS	Acrílica, EVA, poliéster, polietileno, poliolefinas
$(\text{RO})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Vinil	VTs	Poliacrilato, polietileno, polipropileno, poliolefinas

Los silanos, al igual que otros agentes de acoplamiento, constan de dos grupos funcionales, uno hidrófilo que reacciona con la fibra y otro hidrófobo que reacciona con la matriz, actuando como puente entre los dos componentes. Los silanos más ampliamente empleados como agentes de acoplamiento son los trialcóxisilanos, cuya estructura se muestra en la Figura 2.16. Dichos silanos se utilizan en numerosas aplicaciones industriales como agentes de unión, ya que mejoran el enlace entre matrices poliméricas y sólidos inorgánicos. En este caso, es el grupo alcoxi, **X**, el que permite al silano unirse a los grupos hidroxilos de la celulosa, y el grupo organofuncional, **R**, aumenta su compatibilidad o copolimeriza con matrices orgánicas, mejorando así la unión entre las dos fases.

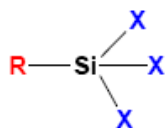


Figura 2.16. Estructura de un trialcóxisilano.

Para que tenga lugar la unión entre el silano y la fibra es necesaria una etapa previa de hidrólisis del silano. Se lleva a cabo en medio acuoso con alcohol y lleva consigo a la formación de silanoles (Figura 2.17).

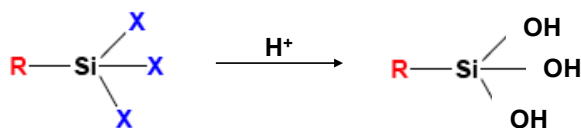


Figura 2.17. Reacción de hidrólisis de un trialcoxisilano.

La unión con la matriz se produce a través del grupo funcional **R**, por lo que es fundamental la selección de un grupo compatible con la matriz a reforzar. La unión con la superficie de la fibra, que se produce a través de los grupos **X** hidrolizados (**OH**), se muestra en la Figura 2.18.

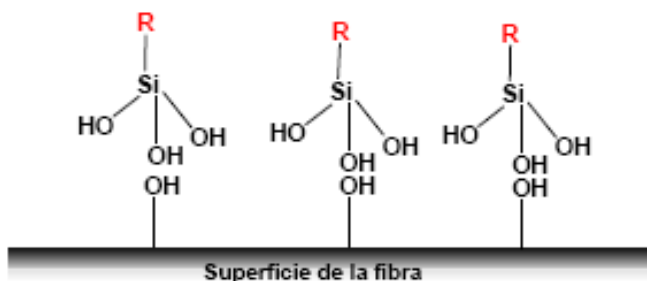


Figura 2.18. Unión del alcoxisilano a la superficie de la fibra.

Una vez establecidos los enlaces, tiene lugar la condensación (verdadera unión entre silano y fibra), con el consecuente desprendimiento de agua, como se muestra en la reacción de la Figura 2.19.

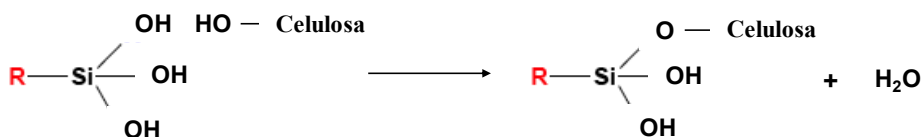


Figura 2.19. Reacción de condensación entre el silano y la fibra.

Durante la condensación entre el silano y la fibra (Figura 2.19) se producen reacciones secundarias no deseadas, debido a que los silanos total o parcialmente hidrolizados en el medio de reacción pueden condensar entre sí o con los grupos alcoxi del silano sin hidrolizar (Figura 2.20). Estas reacciones dan lugar a la formación de polisilanoles (Brochier *et al.*, 2005).

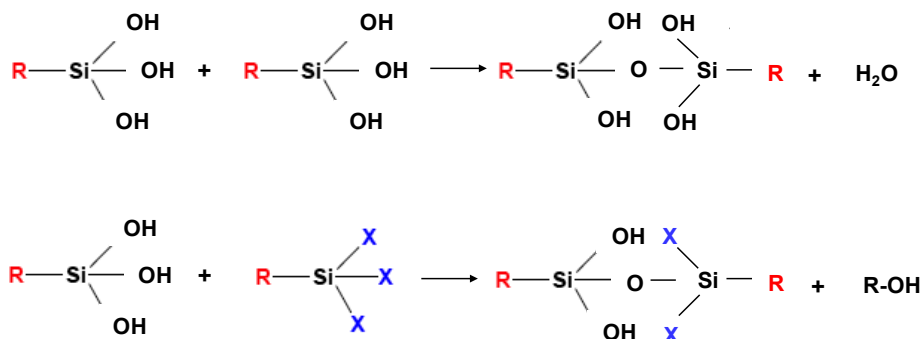


Figura 2.20. Reacciones de formación de polisilanoles.

En el presente trabajo se emplean los silanos 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) y el n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS) para modificar las fibras de celulosa tipo viscosa y mejorar su compatibilidad con la matriz fenólica a la que se incorporan para formular los materiales compuestos. Se han seleccionado estos silanos debido a la presencia en ambos de grupos amino que presumiblemente reaccionarán con la matriz fenólica (Tabla 2.8). Existen distintos trabajos en bibliografía acerca de estos silanos, especialmente del APS, más ampliamente utilizado (Bisanda y Ansell, 1991; Matías *et al.*, 2000; Pickering *et al.*, 2003; Abdelmouleh *et al.*, 2004; Brochier *et al.*, 2005; Khasbaatar *et al.*, 2007; Irawan *et al.*, 2011).

2.6 Procesos de fabricación de materiales compuestos

La clasificación más aceptada para los procesos de fabricación de materiales compuestos es la que distingue los procesos en molde abierto y en molde cerrado (Hull y Clyne, 1981). Entre los procesos en molde abierto destacan:

- **Método de contacto manual (“*Hand lay-up*”).**

Tras aplicar sobre un molde una capa de cera o desmoldeante, se van colocando capas de refuerzo que se impregnan a continuación en resina y se van prensando mediante un rodillo. El número de capas depende del espesor que se quiera dar a la pieza. La pieza moldeada se cura en presencia de un catalizador que se incorpora con la resina, no siendo necesaria en dicho proceso de curado la aplicación de calor ni de presión (Figura 2.21).

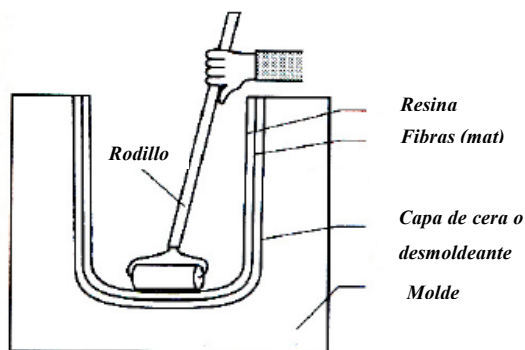


Figura 2.21. Método de contacto manual.

- **Proyección (“*Spray-up*”).**

Se aplican simultáneamente la resina y el refuerzo de fibra cortado en pequeños trozos a un molde y se compacta con un rodillo antes de que la resina endurezca. El proceso de curado se hace de igual manera que en el método anterior. Se utiliza para la fabricación de grandes series de piezas.

- **Autoclave con saco de vacío.**

Se impregnan a presión las capas de fibras con resina y se curan parcialmente para formar un pre-impregnado. Las hojas de pre-impregnado se colocan sobre un molde en orientaciones determinadas, se cubren con una lámina elástica (saco de vacío) y se hace el vacío dentro de ella. Puede realizarse con o sin aplicación de calor. Este proceso se utiliza habitualmente para piezas planas y de gran tamaño (Figura 2.22).

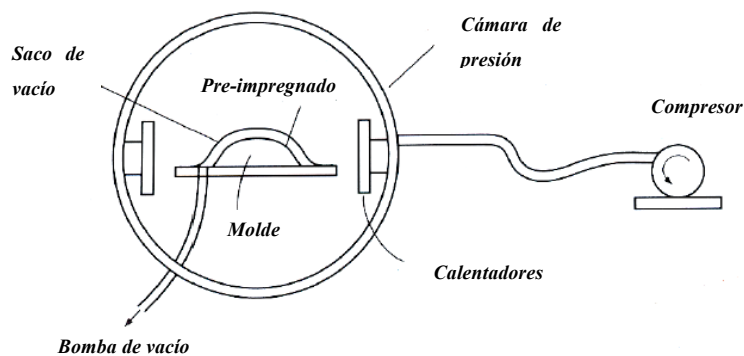


Figura 2.22. Autoclave con saco de vacío.

- **Arrollamiento de filamentos.**

El proceso de arrollamiento de filamentos consiste en pasar hilos de fibra continua sobre rodillos y guías. Dichas fibras se sumergen en un baño de resina y se enrollan después usando una máquina controlada por un programa sobre un mandril con ángulos pre-establecidos. La resina cura parcial o totalmente antes de sacar el componente, normalmente un tubo, del mandril. Este método se emplea para piezas de revolución (Figura 2.23).

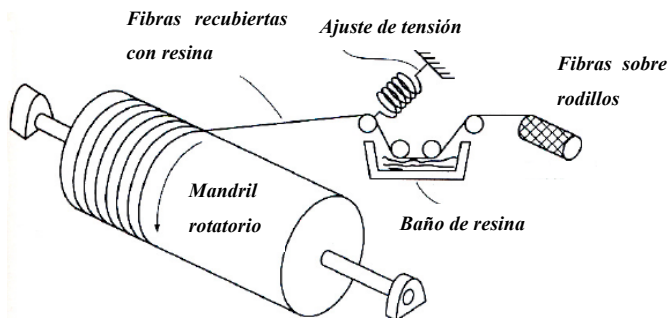


Figura 2.23. Arrollamiento de filamentos.

- **Moldeo por centrifugación.**

En el moldeo por centrifugación se introducen mezclas de fibras y resinas en un molde rotatorio y se dejan curar “*in situ*”. Este proceso se emplea para moldear formas cilíndricas y huecas tales como tanques, tuberías y postes.

En los procesos en molde cerrado, en oposición a los procesos en molde abierto, la resina no está en contacto directo con el aire, sino que se procesa únicamente cuando el molde está cerrado herméticamente. Los procesos en molde cerrado que más se utilizan son los siguientes:

- **Moldeo por compresión en caliente.**

Se colocan en la prensa el molde y su contra-molde metálicos, entre los que se cargan las materias primas (resina y fibras) y se aplica calor y presión para favorecer la polimerización del material. Después del curado del mismo se retira la presión hidráulica aplicada y se extrae la pieza del molde (Figura 2.24).

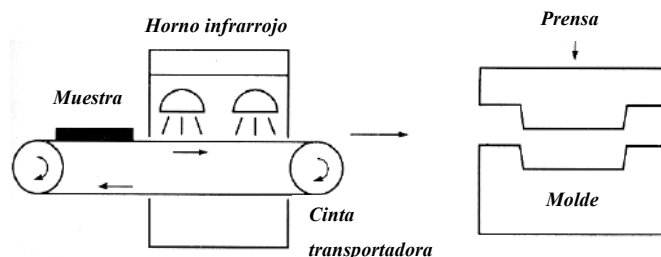


Figura 2.24. Moldeo por compresión en caliente.

- **Moldeo por prensado en frío.**

En este proceso las fibras se impregnan con resina y se comprimen entre ambas caras de un molde en una prensa. No se aporta calor exterior sino únicamente el generado durante el proceso de curado.

- **Moldeo por transferencia de resina (RTM).**

Este método utiliza un molde que posee entradas a través de las cuales se inyecta la resina y salidas para la evacuación del aire al exterior. El tejido de fibras secas se coloca en el molde y se cierra dicho molde. Posteriormente se procede a la inyección de la resina, la cual es adsorbida por las fibras y rellena las cavidades del molde. Cuando se llena el molde se sellan tanto la entrada de la resina como la salida de aire y se aplica calor para el curado de la misma. Después del proceso de curado se abre el molde y se retira la pieza. El proceso de RTM puede utilizarse con fibras de refuerzo continuas y largas para confeccionar piezas con formas complejas en tiempos relativamente cortos. Este proceso se

diferencia de otros en que permite el moldeo de fibras en seco antes de la inyección de la resina, con lo que se consigue una mayor orientación de las fibras y mejorar así sus propiedades mecánicas.

- **Pultrusión.**

La pultrusión consiste en la alimentación continua de fibras en una orientación preseleccionada, que se impregna con resina y se comprime a altas temperaturas para darle la forma final (Figura 2.25).

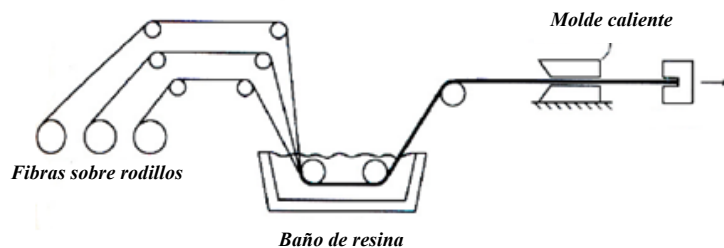


Figura 2.25. Pultrusión.

- **Inyección de resina.**

Se colocan las fibras en forma de tejido en el molde, que posteriormente se cierra. A continuación se inyecta la resina a baja presión en la cavidad del molde, de manera que el polímero fluye entre las fibras hasta llenar el espacio de dicho molde.

- **Moldeo por reacción-inyección (RIM).**

Se basa en inyectar en un molde un monómero o una combinación de monómeros reactivos de baja viscosidad y hacer que el líquido polimerice y se consolide, adoptando la forma del molde. El objetivo consiste en producir una pieza de plástico con la forma del molde que sea lo suficientemente fuerte y rígida al extraerla del molde. En el caso de polímeros reforzados (RRIM), las fibras se añaden (cortadas a trozos y desordenadas) a uno de los componentes de la resina para formar una mezcla antes de la inyección.

El primer método de fabricación empleado fue el del contacto manual en 1930. Mediante este método se fabricaron un número elevado de estructuras donde los requerimientos mecánicos no eran exigentes, pero resolvían problemas de formas o aislamiento eléctrico, y de este modo comenzaban a ser una alternativa frente a los materiales tradicionales, acero, hormigón, aluminio o madera. La inyección con materiales termoestables data de 1940, como una variación de la inyección de termoplásticos. En la década de los 50 aparecieron las primeras máquinas con tornillo sinfin y las primeras patentes de métodos automatizados como la pultrusión (Miravete, 2007).

La producción de materiales por métodos automatizados comenzó en 1956 y desde entonces ha ido aumentando la producción en una larga lista de sectores productivos. Por primera vez se disponía comercialmente de materiales compuestos estructurales, ya que la fiabilidad de los procesos automatizados, así como la elevada resistencia del producto final, hacían a estos materiales idóneos para los casos donde no sólo era importante el peso o el aislamiento eléctrico sino también los requerimientos mecánicos.

En paralelo a la pultrusión surgen otros procesos utilizados hoy en día como el moldeo por compresión en caliente, que se comenzó a utilizar con preimpregnados de fibras de vidrio, resinas de poliéster y cargas. Sus primeras aplicaciones se realizaron en el sector eléctrico y en los años 70 se comenzaron a utilizar en automoción. También a mediados del siglo XX surge el arrollamiento de filamentos y la mayoría de los procesos que tenemos en la actualidad (Miravete, 2007).

2.7 Técnicas analíticas

En este epígrafe se describen las técnicas analíticas y los equipos empleados en el presente trabajo, tanto en la caracterización y modificación de las fibras celulósicas, como en el estudio de la matriz fenólica y de los materiales compuestos.

2.7.1 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones (espectros moleculares electrónicos), vibraciones moleculares (espectros moleculares de vibración) o rotaciones moleculares (espectros moleculares de rotación).

La molécula al absorber la radiación infrarroja (IR) cambia su estado de energía vibracional y rotacional. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que sólo es posible observarlas en el caso de muestras gaseosas. En el caso del estudio del espectro de infrarrojo de muestras sólidas y líquidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional.

Cada sustancia, a excepción de los enantiómeros, tiene asociado un espectro de absorción característico en el infrarrojo. Esta técnica es apropiada para el análisis e identificación tanto de sustancias orgánicas como inorgánicas. Desde el punto de vista del análisis de compuestos orgánicos, como son las fibras celulósicas, la zona del espectro interesante para el estudio se sitúa entre 4.000 y 400 cm^{-1} .

En la Figura 2.26 se representa el camino óptico dentro de un espectrofotómetro FTIR. Un generador de radiación infrarroja (material cerámico) produce un haz IR policromático que se separa en dos haces al 50 % al pasar por un separador.

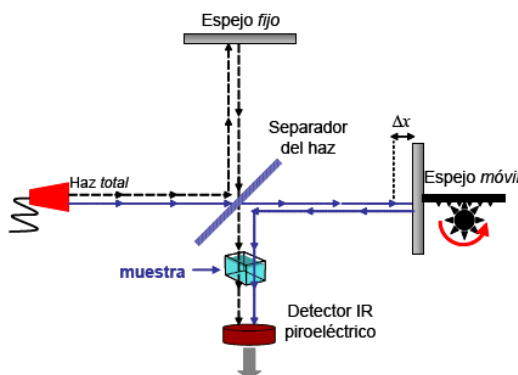


Figura 2.26. Esquema de un espectrofotómetro de FTIR.

Uno de los haces hijo se refleja en un espejo fijo, mientras que el segundo haz se refleja en un espejo móvil y recorre así una distancia extra Δx . Una vez reflejados, ambos haces se superponen e inciden sobre la muestra que absorbe parte de la radiación de IR. La intensidad del haz transmitido se registra con un detector de infrarrojo (material piroeléctrico). La curva resultante de intensidades frente a tiempo $I(t)$ es el interferograma de la muestra. La Transformada de Fourier convierte, mediante operaciones matemáticas, este interferograma del dominio del tiempo al de la frecuencia $I(v)$, como se muestra en la Figura 2.27.

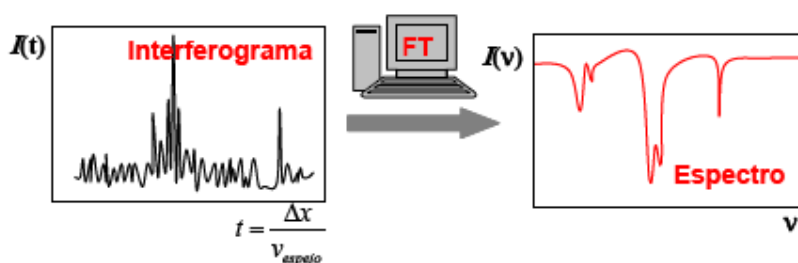


Figura 2.27. Transformación del dominio del tiempo al de la frecuencia (transformada de Fourier).

Este método espectroscópico ha sido ampliamente utilizado en bibliografía para caracterizar fibras celulósicas de distinta naturaleza e incluso fibras modificadas con diferentes tratamientos (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999b; Matías *et al.*, 2000; Sreekala *et al.*, 2000; Colom y Carrillo, 2002; Dinand *et al.*, 2002; Jähn *et al.*, 2002; Abdelmouleh *et al.*, 2004; Castellano *et al.*, 2004; Nikonenko *et al.*, 2005; Abdelmouleh *et al.*, 2007; Khasbaatar *et al.*, 2007).

El método utilizado para la preparación de las muestras es el de las pastillas de bromuro potásico, que consiste en la mezcla de la muestra molida con KBr y su compresión en una prensa para formar una pastilla. La relación en peso de fibra celulósica y KBr empleada es de 1/100 y el prensado se realiza con 7 toneladas de presión durante 30 segundos. Las condiciones de adquisición del espectrofotómetro de FTIR con las que se trabaja se resumen en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Condiciones de adquisición del espectrofotómetro de FTIR.

Intervalo de números de onda	4.000-400 cm^{-1}
Número de barridos	32
Resolución	2 cm^{-1}
Frecuencia	2 s^{-1}

El equipo utilizado para el análisis espectroscópico de infrarrojo es un espectrofotómetro Mattson, modelo *Satellite* FTIR 5000, que emplea el programa WinFIRST para el análisis de datos (Figura 2.28a). Para la preparación de las pastillas de bromuro potásico y fibras de celulosa se emplea una prensa hidráulica de la marca Specac de 15 t (Figura 2.28b).

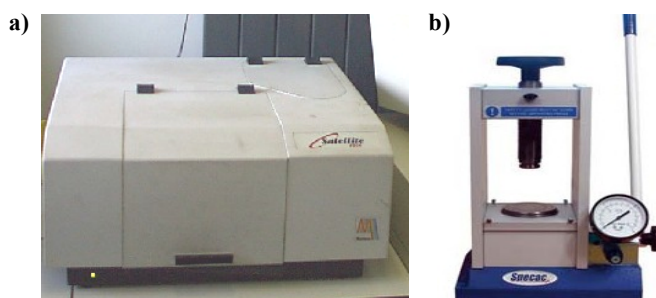


Figura 2.28. a) Espectrofotómetro FTIR Mattson y b) prensa hidráulica Specac.

En este trabajo el objetivo del análisis espectroscópico es la determinación de las proporciones de las regiones cristalinas y amorfas de las fibras, en el caso de la mercerización, y de distintos enlaces que puedan formarse entre fibras y silanos, en el caso del tratamiento de las fibras con dichos silanos.

2.7.2 Difracción de rayos-X (DRX)

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X.

Las condiciones para que haya difracción de un haz de rayos-X son que exista una disposición ordenada de átomos y que se cumplan las condiciones de la Ley de Bragg (1913). Esta ley relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

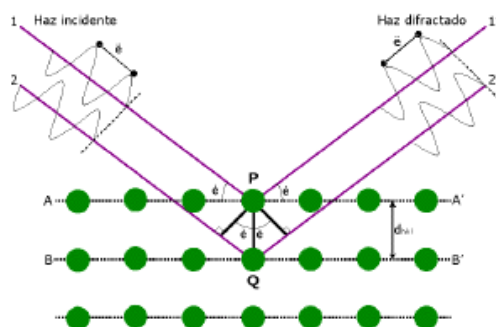


Figura 2.29. Difracción de un haz en un cristal.

Los átomos localizados exactamente sobre los planos de un cristal contribuyen en gran medida a la intensidad del haz refractado (Figura 2.29). Los átomos dispuestos en la parte media entre los planos ejercen una interferencia destructiva máxima. Los localizados en una posición intermedia pueden interferir constructiva o destructivamente, dependiendo de su localización exacta pero, en todo caso, su interferencia será inferior a la máxima.

La aplicación de rayos-X sobre muestras de celulosa permite determinar la cristalinidad de las fibras. Existen, en relación al estudio de cristalinidad de fibras celulósicas con DRX, distintos trabajos en bibliografía (Ass *et al.*, 2006; Jin *et al.*, 2007; Mansikkamäki *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007; Gurgel *et al.*, 2008).

La difracción de rayos-X se emplea para determinar el cambio de cristalinidad producido por el tratamiento de mercerización sobre las muestras de celulosa. Las fibras, una vez molidas, se montan sobre portamuestras circulares de 16 mm de diámetro y 2 mm de profundidad. Las condiciones de medida para la obtención de los difractogramas se recogen en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Condiciones de trabajo del difractómetro de rayos-X.

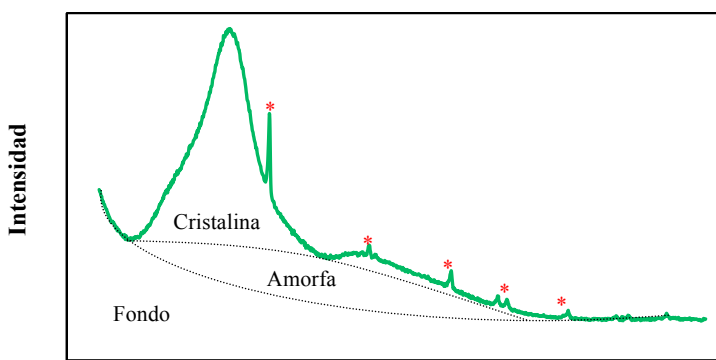
Intervalo de medida (2θ)	4-80 °
Tamaño de paso (2θ)	0,05 °
Tiempo de paso	200 s
Radiación CuK	K- α_1 =1,54060 Å. K- α_2 =1,54443 Å
Configuración del generador	40 mA, 45 kV

El difractómetro empleado para el análisis de las muestras de celulosa es el modelo X'Pert-PRO de la marca Philips, perteneciente al CAI de DRX de la Universidad Complutense de Madrid (Figura 2.30). Dispone de un tubo de rayos-X modelo PW3373/00 Cu LFF DK119577 con ánodo de cobre y filtro de níquel. El detector, X'Celerator, es del tipo RTMS. Para el cálculo de las cristalinidades de las muestras se emplea el software X'Pert HighScore.



Figura 2.30. Difractómetro Philips X'Pert-PRO.

En la Figura 2.31 se identifican las regiones cristalina y amorfa, así como la línea base (fondo) sobre el espectro de las fibras celulósicas. Se señalan en rojo unos picos intensos y bien definidos, que se corresponden con un agente opacificante y blanqueante muy empleado en la producción de fibras regeneradas, el dióxido de titanio en su forma cristalina anatasa.



20

Figura 2.31. Espectro DRX con separación de regiones para el cálculo de la cristalinidad.

La cristalinidad de las fibras de celulosa se determina mediante la ecuación [2.3]. El numerador es el área bajo la curva de las regiones cristalinas de la muestra y el denominador es la suma de las áreas de las regiones cristalina y amorfa.

$$\text{Cristalinidad}(\%) = \frac{\sum I_{\text{cristalina.}}}{\sum I_{\text{cristalina}} + \sum I_{\text{amorfa}}} \cdot 100 \quad [2.3]$$

2.7.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

El microscopio electrónico de barrido (“*Scanning Electron Microscope*”, SEM) explora la superficie de la imagen punto por punto y crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, no siendo necesario cortarlo en capas. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones, que pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. Cada punto leído corresponde a un píxel en un monitor. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, más brillará el píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más.

En el caso de las fibras celulósicas, las fotografías tomadas mediante SEM permiten observar los cambios superficiales que se producen en las fibras tras los tratamientos con NaOH o silanos. Esta técnica se ha empleado ampliamente en la caracterización de fibras celulósicas modificadas con distintos tratamientos (Gassan y Bledzki, 1999; Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Sreekala *et al.*, 2000; Jähn *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2004; Razera y Frollini, 2004; Ass *et al.*, 2006; Martins *et al.*, 2006; Khasbaatar *et al.*, 2007).

En el presente trabajo se emplea un microscopio de barrido electrónico JEOL JM-6400 perteneciente al Centro de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid (Figura 2.32).



Figura 2.32. Microscopio electrónico de barrido JEOL JM-6400.

La preparación de las muestras de las fibras celulósicas se realiza colocando dichas fibras (sin moler) sobre un portamuestras de 12,5 mm de diámetro y metalizándolas con grafito y oro para conferirles conductividad eléctrica (Figura 2.33). El voltaje de trabajo del microscopio es de 40 kV.

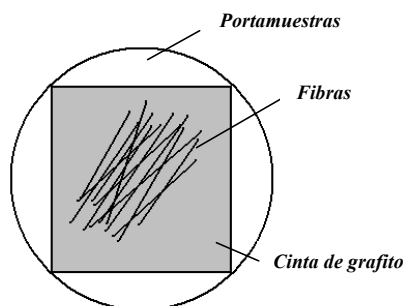


Figura 2.33. Esquema de preparación de muestras para microscopía.

En el caso de la matriz fenólica y de los materiales compuestos se cortan unas barras de dimensiones 40 x 5 x 2 mm, que se criogenizan con nitrógeno líquido para evitar deformaciones. Tras metalizarlas con oro para conferirles conductividad eléctrica, las muestras se introducen en el microscopio de barrido electrónico. La Figura 2.34 muestra una fotografía de las muestras preparadas para la observación por SEM de la matriz fenólica (a) y una imagen tomada con el microscopio de una de las muestras (b).

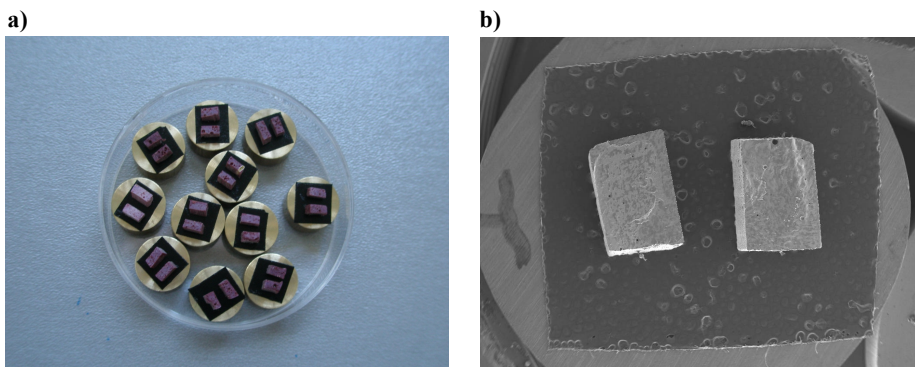


Figura 2.34. a) Muestras para microscopía de la matriz fenólica y b) fotografía SEM de una de las muestras.

El mismo microscopio electrónico pero con un detector de energía dispersiva de rayos-X (EDS), permite analizar la composición de distintas sustancias. En el presente trabajo se emplea esta técnica para determinar la cantidad de silicio, en peso, que contienen las fibras celulósicas tras la modificación con silanos. Para este análisis se preparan las fibras sobre un portamuestras de 12,5 mm de diámetro fijadas con tiras de cinta adhesiva, como se esquematiza en la Figura 2.35. En este caso las muestras no se metalizan para que no interfieran el grafito y el oro en el análisis elemental.

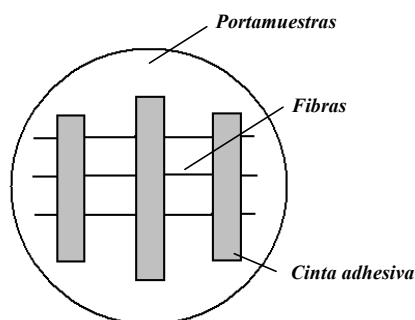


Figura 2.35. Esquema de preparación de muestras para EDS.

2.7.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es un método de análisis térmico que registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada y sometida a un programa de temperatura, bien en función del tiempo o de la temperatura. En la Figura 2.36 se muestra el esquema de un analizador termogravimétrico (TGA).

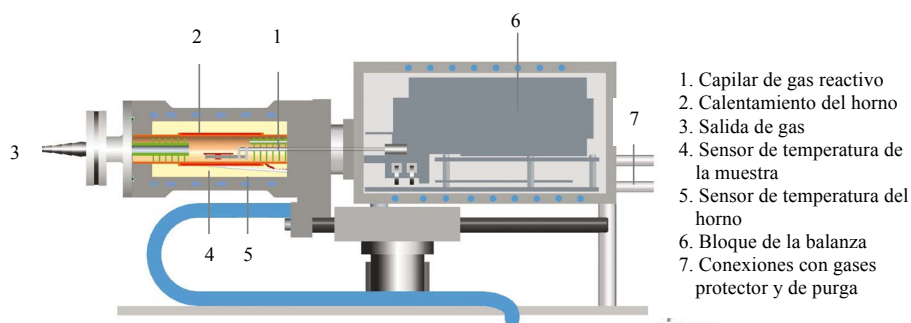


Figura 2.36. Esquema de un analizador termogravimétrico.

De forma general, la termogravimetría aporta información sobre la pérdida de peso con la temperatura y el curso de las reacciones de descomposición en atmósferas inertes u oxidantes. Quizás, entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentre el estudio de procesos de degradación y estabilidad a altas temperaturas de materiales poliméricos, como las fibras celulósicas. Existen en bibliografía algunos trabajos que emplean esta técnica para caracterizar dichas fibras (Liu *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2007).

En este trabajo el análisis termogravimétrico se emplea para determinar la estabilidad térmica de las fibras modificadas con NaOH, así como de los materiales compuestos. Para la realización de los experimentos se introducen de 12 a 12,5 mg de muestra molida (fibra celulósica o material compuesto) en crisoles de alúmina estándar de 70 μ L. En la Tabla 2.11 se muestran las condiciones del método empleado en los análisis con TGA.

Tabla 2.11. Condiciones de operación de TGA.

Velocidad de calentamiento	10 °C/min
Intervalo de temperatura de barrido	30-900 °C
Atmósfera inerte del horno (gas de purga)	20 mL/min N ₂
Atmósfera inerte equipo (gas de protección)	50 mL/min N ₂

El analizador termogravimétrico de horno horizontal utilizado es el modelo TGA/SDTA 851^e de la marca Mettler-Toledo con el software STAR^e de la misma marca. El equipo está provisto de una balanza para la pesada de las muestras modelo AG245 de 1 μ g de precisión.

2.7.5 Resonancia magnética nuclear de silicio (²⁹Si RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se emplea para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, ya que los núcleos tienen carga positiva y un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β (Figura 2.37).

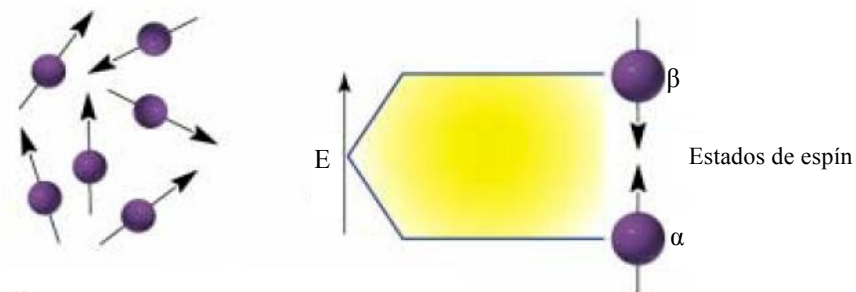


Figura 2.37. Orientación de núcleos bajo un campo magnético.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf). Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de resonancia. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf, es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos.

La resonancia magnética nuclear de carbono trece, una de las más empleadas en la caracterización de fibras, determina el entorno magnético de los átomos de carbono. El isótopo de ^{13}C tiene un número impar de neutrones, lo que le confiere un espín magnético y hace posible su seguimiento mediante RMN. Otros átomos que han sido estudiados por RMN, en relación a la caracterización de fibras, son el ^1H y el ^{29}Si , este último en el caso de fibras modificadas con silanos (Pickering *et al.*, 2003; Brochier *et al.*, 2005; Martins *et al.*, 2006; Jin *et al.*, 2007; Khasbaatar *et al.*, 2007).

La espectroscopía de ^{29}Si RMN se emplea para determinar la estructura que tienen los silanos una vez que se han unido a las fibras celulósicas tras la modificación con los mismos y así predecir la eficiencia del tratamiento. Para el análisis se emplea el espectrómetro Bruker Avance 400 MHz perteneciente al CAI de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Complutense de Madrid (Figura 2.38). Las medidas se llevan a cabo en estado sólido, con 35.000 barridos para cada espectro.

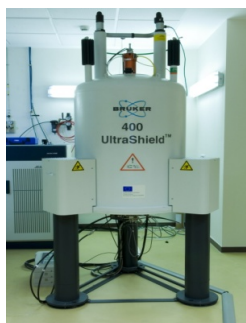


Figura 2.38. Espectrómetro Bruker.

En la Figura 2.39 se identifican los picos del espectro de ^{29}Si RMN con las distintas estructuras en las que se puede presentar el silano unido a las fibras celulósicas (Salon *et al.*, 2007). T^1 , T^2 y T^3 se corresponden con átomos de silicio formando dímeros o finalizando cadenas, formando uniones lineales con otros átomos de silicio y configurando estructuras tridimensionales, respectivamente.

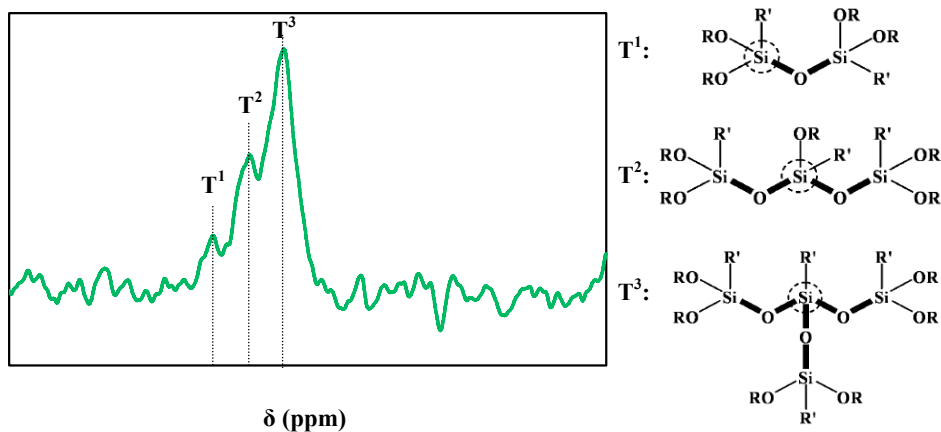


Figura 2.39. Identificación de las estructuras que puede presentar el silano (^{29}Si RMN).

2.7.6 Determinación de propiedades mecánicas

La mayoría de los materiales cuando están en servicio están sujetos a fuerzas o cargas. Por este motivo, es necesario conocer previamente las características del material para no someterle a esfuerzos excesivos que lleven a la fractura final del mismo. El comportamiento mecánico de un material es el reflejo de la relación entre su respuesta o deformación ante una fuerza o carga aplicada.

Hay tres formas principales en las que se pueden aplicar cargas: tracción, compresión y cizalla. En la Figura 2.40 se muestra de manera esquemática la aplicación de las distintas fuerzas citadas, además de las fuerzas torsionales, caso muy común en ingeniería. Las líneas discontinuas representan la forma del material antes de la deformación, mientras que las líneas continuas representan el cuerpo después de la deformación.

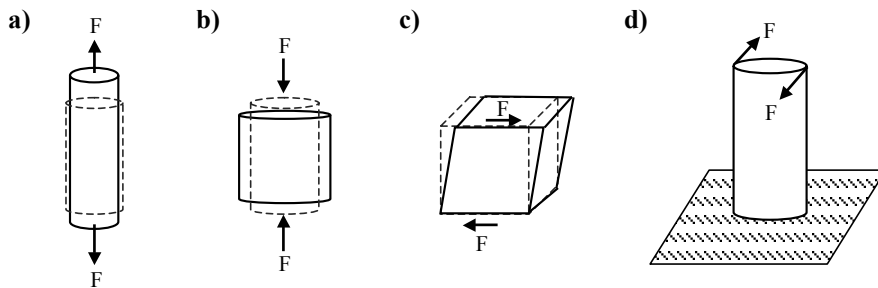


Figura 2.40. Tipos de fuerzas aplicables a los materiales. a) Fuerza de tracción aplicada sobre un cilindro que produce una deformación positiva, b) carga de compresión que produce una deformación negativa, c) esfuerzo de cizalla y d) deformación torsional.

Antes de profundizar en los diferentes ensayos mecánicos que pueden realizarse sobre los materiales compuestos es fundamental tener claros los conceptos de tensión y deformación. Para ello se considera una varilla cilíndrica de longitud l_0 y una sección transversal de área A_0 sometida a una fuerza de tracción uniaxial F , como se muestra en la Figura 2.41.

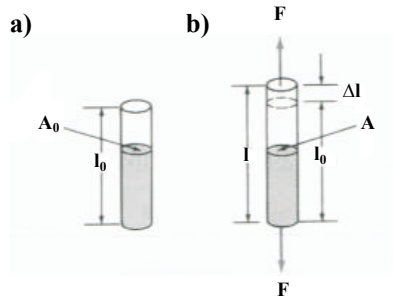


Figura 2.41. a) Barra antes de aplicarle ninguna fuerza y b) barra tras la aplicación de una fuerza de tracción.

La tensión (σ) en la barra puede definirse, según la ecuación [2.4], como el cociente entre la fuerza de tracción uniaxial media (F) y la sección transversal original de la barra (A_0).

$$\sigma \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] = \frac{F}{A_0} \quad [2.4]$$

La respuesta de un material a dicha tensión es la deformación (ϵ). Se define como el cociente entre el cambio de longitud de la muestra en la dirección de la fuerza y la longitud original (ecuación [2.5]). Aunque es una magnitud adimensional, en la práctica es común expresarla en un porcentaje.

$$\epsilon \left[\frac{\text{m}}{\text{m}} \right] = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad [2.5]$$

Para la determinación de las propiedades mecánicas de la matriz fenólica y de los materiales compuestos se realizan ensayos de tracción y flexión en una Máquina Universal de Ensayos de la marca Zwick/Roell modelo Z030. Para su ejecución y control se emplea el software Testxpert de la misma marca comercial. Dependiendo del ensayo a realizar, tracción o flexión, se emplean diferentes mordazas y condiciones de operación, que se detallan en los siguientes apartados.

2.7.6.1 Tracción

El ensayo de tracción se utiliza para evaluar varias propiedades mecánicas de los materiales que son importantes en el diseño de piezas, dentro de las cuales destaca la resistencia. En este ensayo, la muestra se deforma normalmente hasta la fractura incrementando gradualmente la tensión que se aplica a lo largo de su eje longitudinal.

Las probetas para este ensayo pueden ser de sección circular o rectangular. Dichas probetas se sostienen por sus extremos en la máquina por medio de soportes o mordazas que a su vez se someten a tensión a una velocidad constante. La máquina al mismo tiempo mide la carga aplicada instantáneamente y la elongación resultante (usando un extensómetro). El ensayo de tracción es un ensayo destructivo, ya que la muestra es deformada irreversiblemente cuando no fracturada.

Los datos de la fuerza pueden convertirse en datos de tensión y la posición del travesaño de la máquina en datos de deformación de la muestra, y así construirse gráficos tensión-deformación, como se muestra en la Figura 2.42.

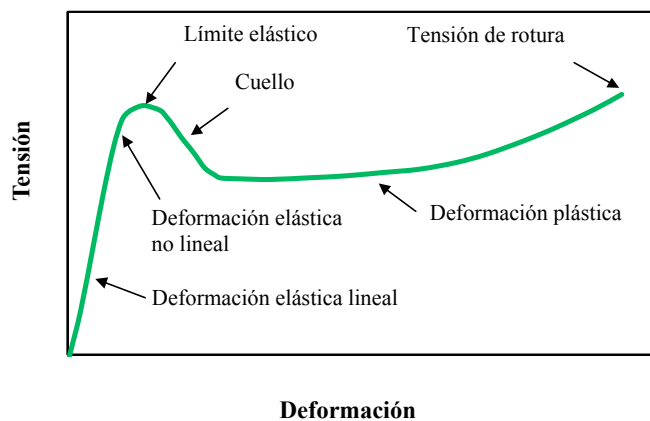


Figura 2.42. Curva típica de tensión vs. deformación.

De acuerdo con la ley de Hooke, para un sólido elástico ideal, que vuelve a sus dimensiones originales cuando la fuerza cesa, los esfuerzos son proporcionales a las deformaciones, como muestra la primera parte de la gráfica de la Figura 2.42. En este

primer tramo lineal de la curva tensión-deformación se cumple, por tanto, la ecuación [2.6].

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad [2.6]$$

donde σ y ε son la tensión y la deformación, respectivamente, y E es la pendiente del tramo lineal de la curva, denominada módulo de elasticidad o módulo de Young en el ensayo de tracción.

Los polímeros, por su carácter viscoelástico, presentan una zona de comportamiento elástico lineal, seguida de otra en la que deja de cumplirse la ley de Hooke, ya que los átomos no pueden recuperar sus posiciones originales tras el cese de la fuerza. Se dice, en este segundo tramo, que el polímero ha experimentado una deformación plástica (Figura 2.42).

La Figura 2.43 muestra las distintas formas que puede presentar la curva tensión-deformación para un material plástico según las propiedades del mismo (Rosato y Rosato, 2004). Conviene destacar la diferencia entre tenacidad y dureza. La tenacidad se define como la capacidad que tiene un material para absorber energía sin romperse y la dureza como la capacidad del mismo para resistir deformación o abrasión de su superficie. Si el material es blando, es decir, se deforma con facilidad, la parte del material que rodea a la rotura se deforma. Este proceso consume energía, lo que retarda la propagación de la rotura y consigue que el material sea tenaz. En los materiales duros esta deformación no puede ocurrir, por lo que la rotura del material se produce con la aplicación de una pequeña cantidad de energía, teniendo el material en este caso una baja tenacidad (fragilidad).

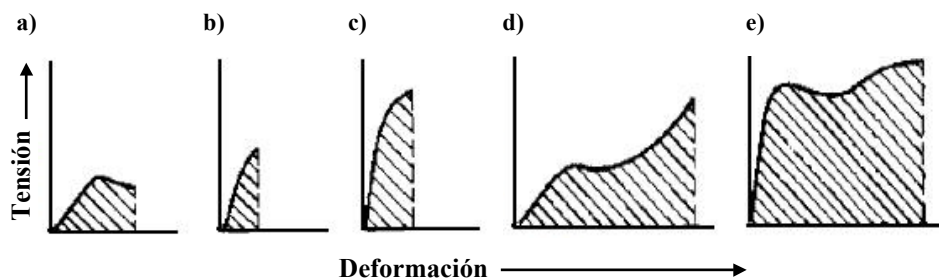


Figura 2.43. Curvas tensión-deformación para distintos tipos de materiales plásticos. a) Material blando y débil, b) duro y frágil, c) duro y fuerte, d) blando y tenaz y e) duro y tenaz.

Algunas de las propiedades mecánicas más importantes en ingeniería y que pueden deducirse del ensayo de tracción son el módulo elástico (también llamado módulo de Young en estos ensayos de tracción), la resistencia máxima a la tracción y el porcentaje de deformación a la fractura.

Los ensayos mecánicos de tracción de la matriz fenólica y de los materiales compuestos se realizan de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D 638. En la Figura 2.44 se muestran las dimensiones, en mm, de las probetas de los ensayos de tracción en forma de “hueso de perro”. Dichas dimensiones se corresponden con muestras de Tipo 5 según la norma citada.

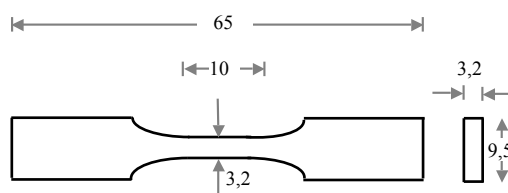


Figura 2.44. Dimensiones en mm de una probeta en forma de “hueso de perro” para ensayos mecánicos de tracción.

Cada una de las probetas con forma de “hueso de perro” se sujeta por sus extremos mediante sendas mordazas (Figura 2.45a) y se somete a una fuerza axial de tracción a lo largo de su eje longitudinal. Conforme se aplica la fuerza la probeta se va deformando hasta su rotura. De este modo, se mide la capacidad del material para soportar la fuerza de tracción y las deformaciones que se producen en el mismo. Se realizan cinco réplicas

para cada muestra, según el mínimo establecido por la norma para materiales isotrópicos (Figura 2.45b).

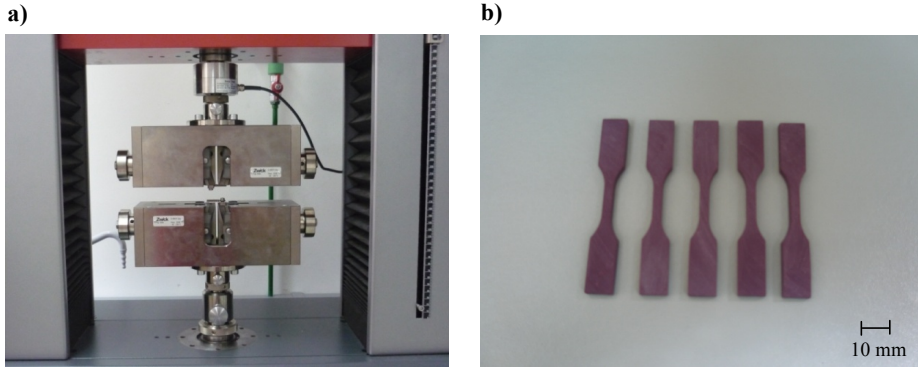


Figura 2.45. a) Mordazas para ensayos de tracción y b) probetas para ensayos de tracción.

Las condiciones en que se realizan los ensayos mecánicos de tracción, que se ajustan a la norma ASTM D 638, son:

- Precarga: 0 MPa
- Velocidad de ensayo: 1 mm/min
- Final de ensayo: rotura

En la Figura 2.46 se muestra una de las curvas obtenidas a partir de un ensayo mecánico de tracción de la matriz fenólica. En ella se representa la tensión (σ) ejercida sobre el material respecto a la deformación (ϵ) que se produce en el mismo. En la figura se identifican las propiedades que se han determinado en cada ensayo: tensión máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), deformación máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$), módulo elástico de tracción o módulo de Young (E) y densidad de energía de deformación (SED).

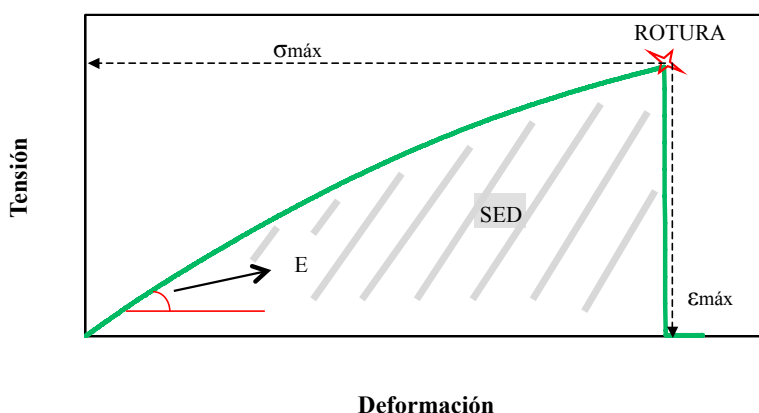


Figura 2.46. Curva tensión-deformación de un ensayo de tracción de la matriz fenólica.

El valor del módulo de Young se determina a partir de la pendiente de la curva comprendida entre los valores de 0,1 y 0,5 % de deformación. La tensión y deformación máximas son los valores de estas variables encontrados en el instante anterior de la rotura de la muestra y la densidad de energía de deformación se corresponde con el área bajo la curva tensión-deformación (Figura 2.46).

Debido a la importancia de la ligereza de los materiales compuestos para algunas de sus aplicaciones, se estudian en este caso adicionalmente las mismas propiedades mecánicas ya citadas pero en función de la densidad de las muestras (ecuación [2.7]). De este modo, por ejemplo, el módulo de Young específico se define como la relación entre el módulo de Young absoluto y la densidad del material. Si dicha densidad se reduce con la incorporación de las fibras celulósicas como refuerzo, las propiedades específicas de los materiales serán superiores a las correspondientes propiedades absolutas. La densidad de los materiales compuestos se determina por la relación masa/volumen de las probetas destinadas a tal fin y que se describen en el apartado 5.2.

$$\text{Propiedad relativa} = \frac{\text{Propiedad}}{\rho} \quad [2.7]$$

2.7.6.2 Flexión

Otro procedimiento útil para determinar la deformación experimentada por un material a velocidad constante es el basado en el estudio de sus características en flexión. En el proceso de flexión intervienen a la vez esfuerzos de tracción, compresión y cizalla. Mediante un ensayo de flexión se pueden determinar el módulo elástico de flexión, la resistencia máxima a la flexión y la deformación máxima, entre otros. Los ensayos mecánicos de flexión se realizan de acuerdo con el procedimiento descrito en la norma ASTM D 790. En la Figura 2.47 se muestran las dimensiones, en mm, de las probetas de los ensayos de flexión de la matriz fenólica y de los materiales compuestos.

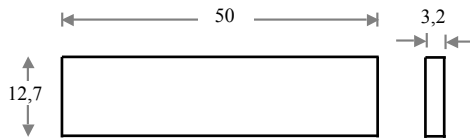


Figura 2.47. Dimensiones en mm de una probeta rectangular para ensayos mecánicos de flexión.

Cada una de las probetas rectangulares se coloca horizontalmente sobre una base con dos pivotes. Un tercer pivote desciende verticalmente sobre la parte central de la muestra, ejerciendo presión sobre ella hasta romperla (Figura 2.48a). Se mide, en este caso, la capacidad del material para soportar la fuerza en flexión y las deformaciones que se producen hasta su rotura. El número de réplicas a realizar para cada muestra, como en el caso de los ensayos de tracción, es de al menos cinco (Figura 2.48b).

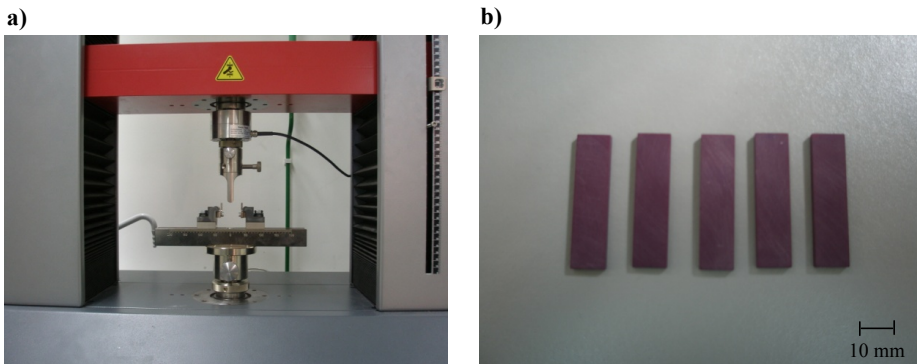


Figura 2.48. a) Accesorio y b) probetas para ensayos de flexión.

Las condiciones en que se realizan los ensayos mecánicos de flexión, que se ajustan a la norma ASTM D 790, son:

- Precarga: 0,1 MPa
- Velocidad de precarga: 5 mm/min
- Velocidad de ensayo: 10 %/min
- Final de ensayo: rotura

La Figura 2.49 muestra una de las curvas obtenidas a partir de un ensayo mecánico de flexión de la matriz fenólica, en la que se representa la tensión (σ) ejercida sobre el material frente a la deformación (ϵ) que se produce en el mismo. En la figura se recogen las propiedades que se han determinado en cada ensayo: tensión máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), deformación máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$), módulo elástico de flexión (E) y densidad de energía de deformación (SED).

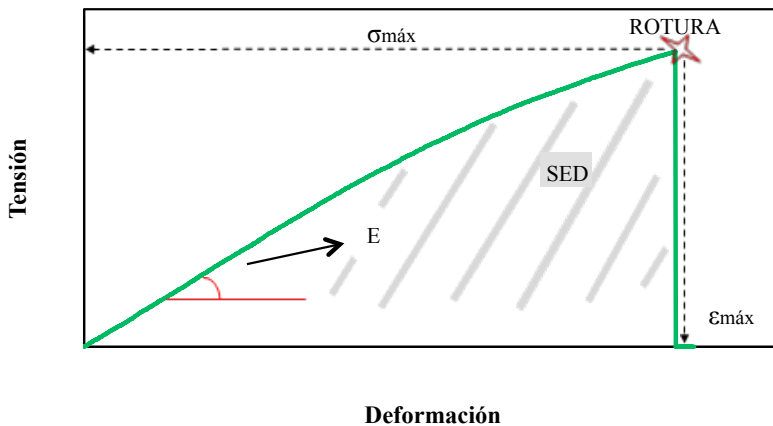


Figura 2.49. Curva tensión-deformación de un ensayo de flexión de la matriz fenólica.

El valor del módulo elástico de flexión se determina a partir de la pendiente de la curva comprendida entre los valores de 0,1 y 0,25 % de deformación. La tensión y deformación máximas son los valores de estas variables encontrados en el instante anterior de la rotura de la muestra y la densidad de energía de deformación se corresponde con el área bajo la curva tensión-deformación (Figura 2.49).

2.7.7 Medida del ángulo de contacto

Una buena mojabilidad de las fibras por el material polimérico de la matriz durante la etapa de impregnación es fundamental para las propiedades finales de un material compuesto. La mojabilidad puede expresarse cuantitativamente mediante la ecuación de Dupre (ecuación [2.8]) para el trabajo termodinámico de adhesión, W_A , que es igual a la suma de las energías libres de la superficie del líquido (γ_1) y del sólido (γ_2), menos la energía libre de la interfase sólido-líquido (γ_{12}).

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad [2.8]$$

La ecuación [2.8] puede relacionarse con la situación física de una gota de líquido sobre una superficie sólida, como se muestra en la Figura 2.50. S, L y V representan las fases de sólido, líquido y vapor, respectivamente.

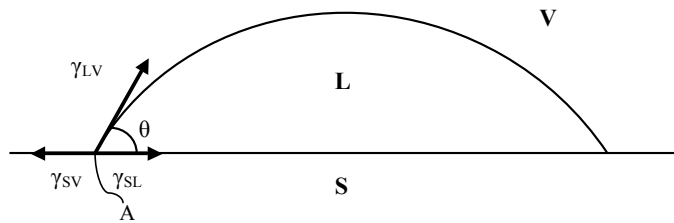


Figura 2.50. Ángulo de contacto y tensiones superficiales para una gota sobre una superficie sólida.

Resolviendo el equilibrio de las fuerzas en la dirección horizontal en el punto A, donde las tres fases están en contacto, la ecuación de Young queda como muestra la ecuación [2.9]. Las energías libres superficiales de las interfases sólido-vapor, sólido-líquido y líquido-vapor son γ_{SV} , γ_{SL} y γ_{LV} , respectivamente, y θ es el ángulo de contacto.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \quad [2.9]$$

Los sólidos que proporcionan gotas de líquidos con ángulos de contacto mayores de 90 ° se dice que no tienen buena mojabilidad o humectación, mientras que los que

forman ángulos menores de 90 ° tienen mejor humectación. Si el ángulo de contacto llega a ser 0 ° es significativo de un proceso de difusión en el que no se ha formado gota de líquido. En este caso, la ecuación [2.9] deja de ser válida y el equilibrio se expresa con la desigualdad de la ecuación [2.10].

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV} \quad [2.10]$$

La tensión superficial de los líquidos puede ser determinada de forma relativamente sencilla, ya que la medida de γ_{SV} puede ser obtenida a partir de la forma en la que el líquido de γ_{LV} conocida moja al sólido (Kim y Mai, 1998). De este modo, si asemejamos la fibra de refuerzo de un material compuesto con el sólido de la Figura 2.50 y la matriz polimérica con la gota de líquido sobre la superficie de la fibra, el ángulo de contacto formado entre ambos dará una idea de la humectación producida.

La medida de ángulo de contacto es muy útil para la determinación de la mojabilidad de la superficie de un sólido por un líquido. Existen diversas técnicas para la medida de ángulo de contacto, que han sido revisadas por distintos autores (Neumann y Good, 1979; Adamson, 1982). El método más empleado es la medida directa del ángulo de contacto formado por una gota de líquido en reposo sobre una superficie sólida, conocido como método “*sessile drop*”.

El equipo de medida del ángulo de contacto utilizado, también denominado goniómetro o tensiómetro, es el modelo OCA-20 de la marca Dataphysics, con el que se puede llevar a cabo la adquisición dinámica de los valores del ángulo de contacto formado entre la fibra y la resina. El tratamiento de los datos para obtener estos valores se realiza mediante el software “SCA 20.2.0”. La Figura 2.51 muestra una fotografía del equipo Dataphysics y una imagen de una gota capturada por el mismo. Se hace constar que en este caso la gota se distribuye en torno a toda la fibra, de ahí su forma esférica.

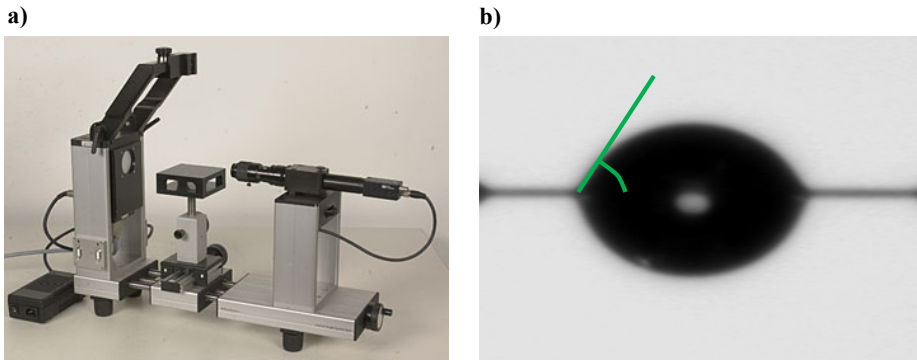


Figura 2.51. a) Medidor de ángulo de contacto Dataphysics y b) detalle de una gota y del ángulo de contacto fibra-resina.

Se ha diseñado un soporte especial para las fibras celulósicas, debido a su reducido espesor, consistente en una “U” de acero inoxidable de 20 x 20 x 20 mm, sobre el que se fija la fibra en sus extremos mediante un adhesivo (Figura 2.52).

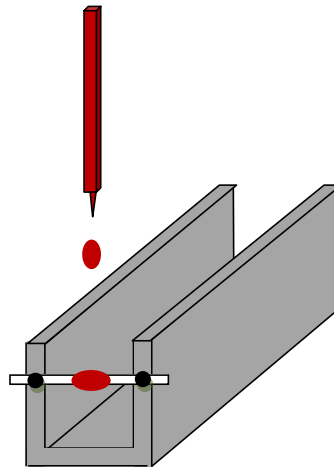


Figura 2.52. Esquema del soporte empleado en la medida de ángulo de contacto fibra-resina.

Posteriormente se deja caer una gota de resina mediante una jeringa hasta la fibra y con una cámara integrada en el equipo Dataphysics se realizan fotografías de la evolución de la gota sobre la resina a diferentes tiempos, calculándose finalmente mediante el software los ángulos de contacto formados.

2.8 Propiedades de los materiales compuestos

Como se mencionó con anterioridad, un material compuesto se caracteriza por tener propiedades físicas o químicas distintas a las que poseen sus materiales constituyentes por separado. Dentro de las propiedades de mayor interés ingenieril que resultan mejoradas con dichos materiales compuestos destacan la resistencia mecánica, la rigidez, la resistencia a la corrosión y al desgaste, la ligereza, la resistencia a la fatiga y el aislamiento térmico y acústico.

En la Figura 2.53 se muestran algunas de las propiedades que se mejoran en los materiales compuestos (MC) respecto a otros materiales tradicionalmente empleados como el acero o el aluminio (Al) (Chawla, 1997). Se observa la ligereza de los materiales compuestos, incluso superior a la del aluminio, que tiene asociadas importantes ventajas como el ahorro de combustible en medios de automoción. A su vez destaca su reducida expansión térmica y sus excelentes propiedades mecánicas, superiores a las de los materiales tradicionales con los que se comparan.

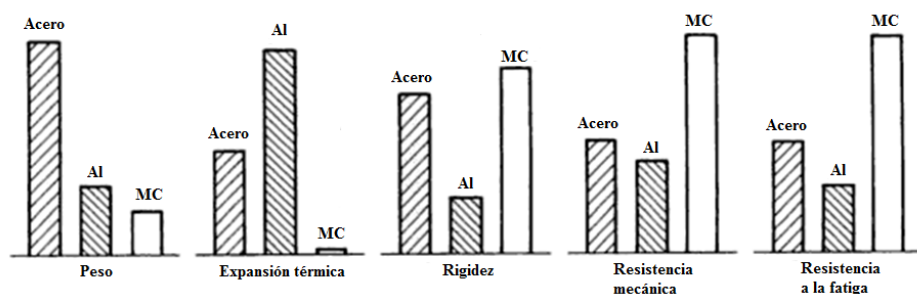


Figura 2.53. Comparación de algunas propiedades entre materiales tradicionales y materiales compuestos.

Los materiales suelen distinguirse unos de otros por sus propiedades físicas, tales como color, densidad, calor específico, coeficiente de dilatación térmica, conductividades térmica y eléctrica, características magnéticas y punto de fusión. Algunas de ellas, como las conductividades térmica y eléctrica y la densidad, pueden ser de gran importancia al seleccionar un material para determinadas aplicaciones. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son las determinantes en la selección de los materiales para aplicaciones industriales.

La Tabla 2.12 muestra las propiedades que mejoran en los materiales compuestos respecto a las que tenían las matrices de partida de los diferentes materiales. Entre las propiedades citadas destacan la resistencia mecánica y la estabilidad térmica.

Tabla 2.12. Propiedades mejoradas respecto a las matrices originales en distintos materiales compuestos (Rosato y Rosato, 2004).

Tipo de matriz	Material de refuerzo	Propiedades mejoradas en el material final
Plástica: termoestable o termoplástica	Fibras de vidrio, aramida, carbono, grafito, metálicas, etc.	Resistencia mecánica, resistencia a temperaturas elevadas, estabilidad térmica, etc.
Metálica	Fibras metálicas, cerámicas, de carbono, vidrio, etc.	Resistencia a altas temperaturas, estabilidad térmica, etc.
Cerámica	Partículas y fibras metálicas o cerámicas	Resistencia a elevadas temperaturas, resistencia química, térmica, etc.

En la Figura 2.54 se representan los valores del módulo de Young de los materiales compuestos en comparación con los de otros materiales frente a la densidad. Se observa que los materiales compuestos ofrecen una rigidez similar a la de las aleaciones metálicas ingenieriles pero con menos peso. Un detalle importante que se recoge en la figura, a tener en cuenta en la fabricación de materiales compuestos reforzados, es que en el caso de las maderas el módulo de elasticidad aumenta en diez órdenes de magnitud si dicho parámetro se mide en la dirección de la fibras (símbolo “II” en la figura) respecto al obtenido en dirección perpendicular a las mismas (“⊥” en la figura).

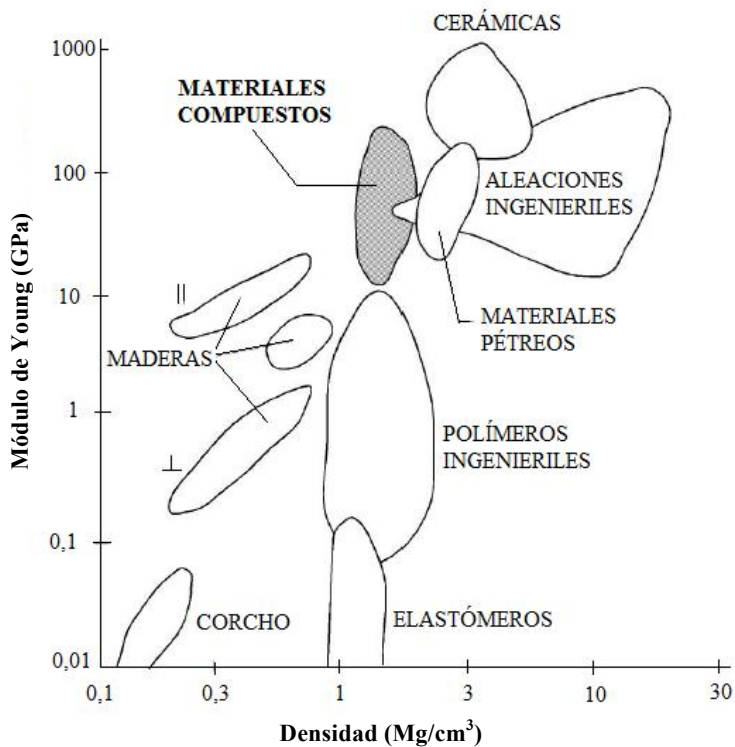


Figura 2.54. Módulo de Young vs. densidad para distintos materiales.

Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, además, mejoran normalmente con la incorporación de fibras a la matriz polimérica, debido a que las fibras tienen valores de resistencia y módulo elástico superiores a los de las matrices (Ku *et al.*, 2011). En el caso de las fibras de viscosa y de la matriz fenólica en las que se centra este trabajo, la resistencia máxima de dichas fibras es entre 12 y 15 veces superior a la de la matriz fenólica. El módulo de Young de las fibras de viscosa es, por otra parte, aproximadamente 4 veces superior al de la resina fenólica (pueden compararse sus valores en las Tablas 2.2 y 2.7).

En la Figura 2.55 se representa el comportamiento mecánico que más se repite en los materiales compuestos reforzados con fibras (Besednjak, 2005). Como se puede apreciar, el material compuesto final rebasa el módulo de elasticidad de la matriz y, en cambio, la deformación de la rotura retrocede, al menos, hasta los valores de las frágiles fibras.

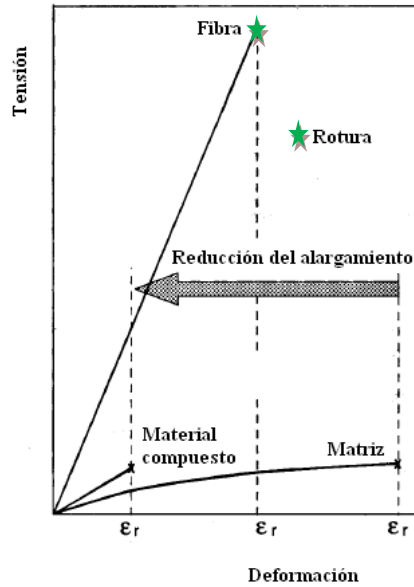


Figura 2.55. Tensión vs. deformación para un material compuesto y sus constituyentes.

Respecto a las propiedades térmicas, cabe destacar que los polímeros no reforzados tienen un coeficiente de expansión muy alto, que ocasiona problemas de diseño al usarse junto con materiales convencionales. En la Tabla 2.13 se muestran algunas propiedades térmicas de materiales compuestos en comparación con las de otros materiales usados tradicionalmente en ingeniería. Un efecto de la incorporación de las fibras en los materiales compuestos es la reducción del coeficiente de expansión térmica (Miravete, 2007).

Tabla 2.13. Propiedades térmicas de varios materiales ingenieriles.

Clasificación	Material	CET ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	CT ($\text{W/m }^{\circ}\text{C}$)
Materiales convencionales	Madera	5,4 - 54	0,124 - 0,24
	Aluminio	23	140 - 190
	Hormigón	13	0,98
	Acero	11,3	46
Fibras	Fibra de poliéster	-1.000	0,25
	Fibra de Nylon 66	-300	0,14
	Fibra de vidrio	8,6	1,02
	Fibra de aramida	-5 - 60	0,04
	Fibra de carbono	-1 - 10	500
Matrices	Resina de poliéster	-1 - 10	15 - 75
	Resina epoxi	50 - 100	0,11 - 0,28
	Resina fenólica	30 - 55	0,17 - 0,5
	Resina de poliamida	35	0,1 - 0,3
Materiales compuestos reforzados	Unidireccional vidrio/epoxi	80	30
	Tejido vidrio/fenólica	0,3 - 0,35	-
	Unidireccional aramida/epoxi	22 - 36	0,2 - 0,3
	tejido aramida/epoxi	20 - 28	0,2 - 0,24
	Unidireccional carbono/epoxi	9 - 15	0,4 - 0,5
	Tejido carbono/epoxi	8 - 24	0,1 - 0,5
	Tejido carbono/fenólica	-5 - 60	0,2 - 1,7
	Unidireccional carbono/poliamida	-1 - 100	0,3 - 1

CET: coeficiente de expansión térmica; CT: conductividad térmica

La conductividad térmica de los polímeros es baja y por ello los materiales compuestos de matriz polimérica son buenos aislantes si se emplean con un espesor suficiente.

2.9 Aplicaciones

El uso de un material en aplicaciones ingenieriles está no tanto condicionado por sus propiedades mecánicas como por el coste de su fabricación y puesta en servicio. Por ello, es lógico que los procedimientos de fabricación de los materiales compuestos (de las fibras aisladamente y del conjunto, adicionalmente) hayan condicionado, por el elevado precio que confieren al producto, el uso extensivo de este tipo de materiales. Solamente en situaciones en las que el factor peso juega un papel muy importante (como en la ingeniería del espacio) o el precio no es un obstáculo (algunas aplicaciones

deportivas), es cuando los materiales compuestos han irrumpido en el mercado con carácter extensivo.

Adicionalmente a las ventajas o inconvenientes del material existen aspectos educacionales asociados a los ingenieros que deciden el material a utilizar en una determinada aplicación. En efecto, hasta ahora el ingeniero seleccionaba el material más adecuado de entre una lista de materiales con sus correspondientes propiedades para una aplicación dada. Con las posibilidades que ofrecen los materiales compuestos actuales el ingeniero debe ser capaz de diseñar el material adecuado a la aplicación, eligiendo los elementos base, combinándolos correctamente y constituyendo el producto final óptimo.

El término material compuesto es moderno, pero el empleo de la alta resistencia de las fibras para dar rigidez y reforzar una matriz parece que ha existido desde siempre. Los jardines colgantes de Babilonia, una de las maravillas del mundo antiguo, fueron hechos con betún reforzado con paja trenzada. La paja y el pelo de caballo se han utilizado para reforzar ladrillos de barro (mejorando su tenacidad a la fractura) desde hace, al menos, 5000 años (Gibson y Ashby, 1997). El papel y el hormigón son materiales compuestos y ambos eran conocidos por los romanos. Y casi todos los materiales naturales que deben soportar carga (la madera, el hueso, el músculo) son materiales compuestos.

La industria de los materiales compuestos, sin embargo, es relativamente nueva. Ha crecido rápidamente en los últimos 40 años con el desarrollo de materiales compuestos con fibras, comenzando con los polímeros reforzados con fibra de vidrio hasta, más recientemente, los polímeros reforzados con fibras avanzadas, como las de carbono, boro o aramida. Su empleo en barcos y su utilización creciente como sustitutos de metales en el transporte aeronáutico y terrestre son una revolución en el uso de materiales que aún sigue en marcha (Ashby y Jones, 2009).

En los años 60 se comenzaron a utilizar en Estados Unidos fibras avanzadas de carbono, boro y aramida en la aviación militar. En ese momento existían dos campos de aplicación de los materiales compuestos claramente diferenciados (Miravete, 2007):

- El campo de la aeronáutica, que estaba asociado a materiales de elevadas prestaciones, costes muy altos y bajos consumos. Para ello se trabajaba fundamentalmente con resina epoxi reforzada con fibra de carbono o aramida.
- El campo de mayor difusión se basaba en materiales de bajas prestaciones, costes razonables, y elevados consumos, con aplicaciones en el sector eléctrico, marina, transporte terrestre y construcción. En este caso se utilizaban casi exclusivamente las resinas de poliéster reforzadas con vidrio.

Hoy en día el panorama de los materiales compuestos es muy diferente, ya que no hay diferencias entre los dos campos, excepto en el tema relativo a normativa y control de calidad. En los últimos años ha habido un rápido crecimiento de estos materiales compuestos, que han ido reemplazando a otros materiales, como los metales. Una de las ventajas más importantes de los materiales compuestos es la reducción de peso que suponen respecto a otros materiales, muy importante en la industria del transporte, ya que al reducir el peso en las partes móviles, se incrementan el desempeño y el ahorro de energía. En la Tabla 2.14 se muestran algunos ejemplos de las aplicaciones de los materiales compuestos, en particular de plásticos reforzados con fibra.

Tabla 2.14. Aplicaciones de los materiales compuestos.

Industria	Ejemplos
Aeronáutica	Alas, fuselajes, tren de aterrizaje, palas de helicóptero.
Automóviles	Piezas de la carrocería, alojamiento de los faros, parrillas, parachoques, bastidores de los asientos, árbol del motor.
Náutica	Cascos, cubiertas, mástiles.
Química	Conducciones, recipientes de presión.
Mobiliario y equipamiento	Estanterías, armazones, sillas, mesas, escaleras.
Eléctrica	Paneles, aislantes, caja de interruptores.
Deportes	Cañas de pescar, palos de golf, piscinas, esquís, canoas.

En la actualidad, los materiales compuestos de alta tecnología (como la resina epoxi reforzadas con fibras de carbono, boro o Kevlar) se emplean en varios campos. Los principales se indican a continuación:

- Aeronáutica: durante los últimos 50 años, la tecnología aeronáutica ha evolucionado, concediendo a los materiales compuestos de alta tecnología un papel muy importante dentro de este campo. Se emplean fundamentalmente en las alas, fuselajes y tren de aterrizaje de los aviones, de forma claramente incremental. Así, el porcentaje del peso de la estructura del Airbus 300 suponía un 6 % de material compuesto en 1974. Dicho porcentaje se aumentó al 8 % en el Airbus 310-200 en el año 1982. Y con el Airbus 320, en 1988, se alcanzó la cifra de un 20 % en peso de material compuesto en la estructura del avión.

Boeing, por su parte, se comprometió a aumentar el empleo de dichos materiales compuestos avanzados en los aviones 757, 767, 777 y 787. El empleo de estos materiales, que incluye tanto aplicaciones exteriores como componentes decorativos interiores, se ha incrementado desde el 12 % en peso en el 777 hasta el 50 % en el 787, reduciéndose el contenido de otros materiales, como el aluminio, desde el 50 % en peso en el 777 hasta el 20 % en el 787. La Figura 2.56 muestra los componentes del exterior del Boeing 787, entre los que predominan los laminados de carbono.

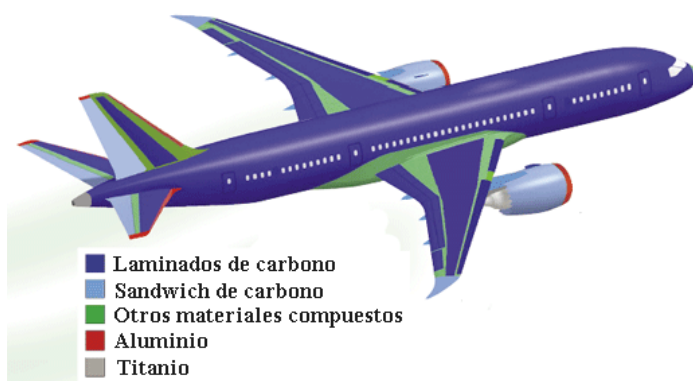


Figura 2.56. Materiales del exterior del Boeing 787.

-
- Industria automovilística: para los automóviles y camiones de hoy los materiales compuestos ofrecen una amplia variedad de beneficios, incluyendo durabilidad, resistencia a la corrosión y ligereza, entre otros. Los materiales de alta tecnología se han empleado para toda la carrocería, aunque sólo en prototipos. En modelos de gran producción se han incluido en parrillas, parachoques, ballestas y bastidores de asiento. Sólo muy aisladamente se han utilizado en piezas del motor.
 - Ingeniería naval: se han empleado sobre todo en cascos, cubiertas y mástiles, especialmente en embarcaciones deportivas, donde se requieren grandes prestaciones de los materiales a emplear y poco peso.
 - Industria química: se están utilizando cada vez más en conducciones y recipientes a presión, consiguiendo con capas internas de resinas de propiedades específicas la adecuada resistencia a la corrosión de agentes químicos. En estas aplicaciones se suele utilizar fibra de vidrio con resina de poliéster.
 - Industria deportiva: se han aplicado en raquetas de tenis, cañas de pescar, palos de golf, esquís, canoas, tablas de surf, palos de hockey, pértigas, etc., con resultados sorprendentes.
 - Electrónica: la mayoría de equipos eléctricos y electrónicos que se utilizan actualmente no serían económicamente posibles sin materiales compuestos. Debido a sus buenas propiedades aislantes, se fabrican con materiales compuestos paneles, cajas de interruptores, soportes, etc.
 - Construcción: la facilidad de montaje y durabilidad hace que los materiales compuestos, dentro de este campo, encuentren cada vez más aplicaciones. Dichas aplicaciones varían desde piezas para baños/bañeras y claraboyas, hasta paneles decorativos, paneles para muros cortina y materiales de fachadas, entre otras. Para elementos exteriores de edificios, los materiales compuestos pueden estar presentes en columnas, frontones, bóvedas, cornisas, así como en revestimientos y coberturas para paneles de protección y aislamiento, letreros y

láminas translúcidas planas u onduladas (sistemas para fachadas decorativas, para cubiertas, etc.). A nivel estructural (elemento resistente), la aplicación de materiales compuestos ha abierto un mercado importante en la construcción de puentes (Figura 2.57). En su construcción, los materiales compuestos proporcionan alta capacidad de carga con bajo peso de material.



Figura 2.57. Puentes fabricados con materiales compuestos, a) puente sobre el río Tay, Escocia, 1992 y b) puente del A.V.E., Lérida, 2003.

En la actualidad, las fibras de vidrio son las más utilizadas como refuerzo en materiales compuestos. En Europa, más del 90 % de los materiales reforzados contienen fibra de vidrio (“*glass fibre composite*”, GFC). La Figura 2.58 muestra la producción de GFC en Europa para distintas aplicaciones industriales en el 2010. Las aplicaciones que destacan son la construcción y el transporte, con un 36 y 34 %, respectivamente.

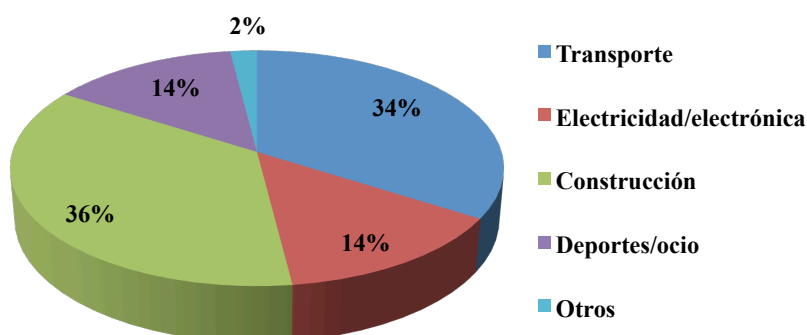


Figura 2.58. Producción de GFC en Europa para aplicaciones industriales (2010) (Witten y Schuster, 2010).

La selección del material “óptimo” para cada aplicación concreta depende tanto de su precio como de sus propiedades finales, como son la resistencia, rigidez, resistencia a la fatiga y a la corrosión, deformación a la rotura, etc. Sólo en algunas aplicaciones de alto rendimiento se emplean materiales reforzados con fibras de carbono (“*carbon fibre composites*”, CFC) debido al elevado precio de dichas fibras en comparación al de las fibras de vidrio.

Las fibras naturales, por su parte, empiezan a considerarse una alternativa a las fibras de vidrio en la fabricación de los materiales compuestos, ya que combinan buenas propiedades mecánicas y bajo peso (Brahmakumar *et al.*, 2005; Dweib *et al.*, 2006; Megiatto *et al.*, 2007; Gu, 2009). De este modo, está abriéndose un nuevo mercado en la actualidad en torno a los materiales poliméricos reforzados con fibra natural (“*natural fibre composites*”, NFC), con los que se pretende sustituir a los materiales reforzados con fibra de vidrio. En la Figura 2.59 se muestra la evolución de la producción de los materiales NFC en la última década, que aunque mucho más desarrollada en Norte América, ha experimentado también un crecimiento importante en Europa.

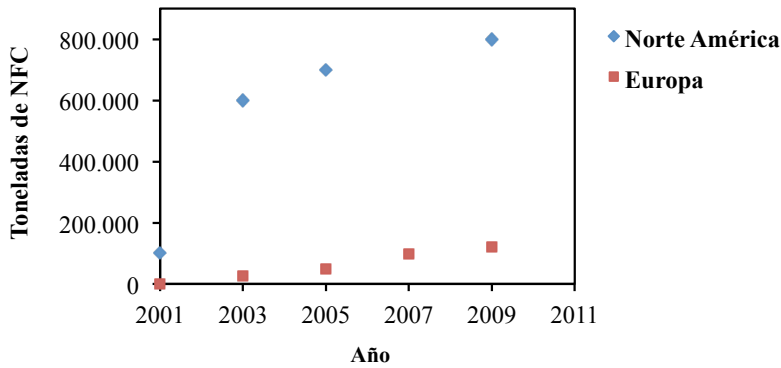


Figura 2.59. Evolución del mercado de los NFC en Norte América y Europa (Haider y Eder, 2010).

Destacan las aplicaciones de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales como materiales de revestimiento en construcción (Brahmakumar *et al.*, 2005) y en la industria del automóvil, especialmente en partes interiores y parachoques (Riedel y Nickel, 1999; Mohanty *et al.*, 2000a; Puglia *et al.*, 2005; Bledzki *et al.*, 2006; Megiatto *et al.*, 2007; Davoodi *et al.*, 2010). La mayoría de los grandes fabricantes de coches en Alemania (Daimler Chrysler, Mercedes, Volkswagen, Audi Group, BMW, Ford y Opel) usan en la actualidad materiales compuestos reforzados con fibras naturales en diferentes partes del vehículo. En el año 2000, Audi lanzó el coche de gama media A2, fabricando los paneles de sus puertas con poliuretano reforzado con “mats” de una mezcla de fibras de lino y sisal. Mercedes-Benz, por su parte, fabricó los paneles de las puertas de sus vehículos de Clase A con materiales reforzados con fibras de yute en el 2003, y consiguió una reducción del 20 % del peso en los vehículos de Clase E, fabricando los paneles de sus puertas con una matriz epoxi reforzada con una mezcla de fibras de lino y sisal (Mohanty *et al.*, 2005).

La Directiva 2000/53/CE de Coches Viejos de la Unión Europea, denominada también ELV (“*End of Life Vehicles*”) afirma que para 2015, el 95 % de los componentes de todos los vehículos deben estar fabricados con materiales reciclables y el 85 % de ellos se deben poder recuperar a través de su reutilización o de su reciclado mecánico (Peijs, 2003).

En cuanto a los materiales fenólicos en los que se centra este trabajo, cabe destacar que a comienzos del siglo XXI ha habido una reconversión de la industria de resinas fenólicas. La venerable Bakelite AG, una compañía iniciada por Baekeland y conocida como la primera productora de resinas fenólicas en Europa (Alemania, 1910), fue adquirida por Apollo Management y fusionada con Borden Chemical en 2005 para formar Hexion Speciality Chemicals. En 2010, Hexion (hoy día conocida como Momentive Specialty Chemicals) se combinó con Momentive Performance Materials para formar Momentive Performance Materials Holdings, una de las mayores compañías americanas de resinas fenólicas de la actualidad. Además, es destacable la venta de parte de otra compañía de resinas fenólicas, Dynea, en concreto la Dynea North American, a Teachers' Private Capital (Canadá), pasando a ser Arclin. Otra parte de Dynea fue vendida a Sumitomo Bakelite of Japan, abriéndose de este modo la tecnología de las resinas fenólicas a China, Rusia e India (Pilato, 2010).

3 CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE VISCOSA

3 CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE VISCOSA

En el presente capítulo se aborda la modificación superficial de las fibras celulósicas con el objetivo de mejorar su compatibilidad con la matriz fenólica en la formulación del material compuesto. La fibra de celulosa empleada en este estudio es de tipo viscosa procedente de madera de conífera. Los métodos estudiados de modificación de las fibras son el tratamiento con NaOH o mercerización y el tratamiento con silanos como agentes de acoplamiento.

3.1 Planteamiento experimental y procedimiento de operación

A continuación se describe el planteamiento de los experimentos para los tratamientos de modificación de las fibras celulósicas (mercerización y empleo de silanos), así como el procedimiento experimental seguido en cada caso. Se comienza con una introducción al diseño de experimentos y al análisis estadístico que se aplicará en el estudio de la modificación de las fibras celulósicas con silanos.

3.1.1 Diseño de experimentos y análisis estadístico

El diseño y análisis estadístico de experimentos es una metodología empleada para evaluar el efecto conjunto de las variables sobre una o varias respuestas del propio sistema. A partir de esta información se pueden establecer los niveles de operación de cada variable que dan lugar al óptimo en la respuesta (Anderson y Whitcomb, 1996). En general, un diseño factorial es el resultado de cruzar dos o más variables independientes, las cuales pueden presentar un número igual o distinto de niveles. Se trata de un método consistente en realizar una serie de ensayos, donde se introducen cambios deliberados en las variables independientes (*factores*: $X_A, X_B \dots X_K$), de manera que se puedan identificar las causas de los cambios en la respuesta o variable dependiente. Para ello, es necesario seleccionar un número fijo de *niveles* (valores) para cada uno de los *factores* (variables independientes), y a continuación llevar a cabo experimentos con todas las combinaciones posibles. Por ejemplo, un diseño factorial $2 \times 2 = 2^2$ corresponde a 4 experimentos elementales, fruto de la combinación de dos variables a dos niveles. Una vez generado el diseño más adecuado, es conveniente llevar a cabo los experimentos en un orden aleatorio.

En un diseño factorial a dos niveles cada factor presenta un nivel bajo y otro alto, identificados como “-” y “+”, respectivamente. Cada respuesta obtenida en un experimento concreto corresponde a una combinación de variables en sus distintos niveles y se denota por letras minúsculas. Así, la respuesta correspondiente a un determinado tratamiento en el nivel alto de un factor se identifica por la letra minúscula de la variable ($a, b \dots k$), mientras que la del nivel bajo se denota por la ausencia de dicha letra. Por ejemplo, en un diseño 2^2 la denotación a corresponde a la respuesta de la combinación de tratamientos con el factor A en el nivel alto y el factor B en el nivel bajo.

El *efecto* de un factor se define como el cambio producido en la respuesta (variable de salida o dependiente) al cambiar de nivel el factor. Con frecuencia, éste se conoce como *efecto principal*, porque se refiere a las variables de interés ($A, B \dots K$). En algunos sistemas, parte de la variabilidad de los datos se puede atribuir a interacciones entre los factores, es decir, al hecho de que dos o más factores influyan

simultáneamente. Cuando esto ocurre existe una *interacción* entre factores que viene representada por su correspondiente efecto (AB, AC, BC, ABC...K). Una interacción significativa oculta, a menudo, el significado de los efectos principales. El efecto principal de una variable sólo puede ser interpretado individualmente cuando no hay evidencia de que esa variable interacciona con otras. Cuando hay evidencia de una o más interacciones las variables implicadas se deben interpretar conjuntamente. La existencia de una interacción significativa no permite atribuir los efectos a un factor, sino que guardan relación también con el otro factor.

Daniel (1959) propuso representar las estimaciones de los efectos en papel probabilístico normal. Si los resultados del experimento son producto de una variación aleatoria, los efectos o variaciones se distribuirán normalmente alrededor de una media fija, lo que indicaría que los cambios de nivel en las variables no tienen efecto real sobre la respuesta. Los efectos se deberán a procesos aleatorios y se encuentran distribuidos normalmente alrededor del cero. Al representarse en escala probabilística normal producirán, pues, una línea recta. Los efectos más importantes, los que no son despreciables, serán aquellos que no se pueden ajustar a la mencionada línea.

Como en muchos casos basta con considerar las variaciones a dos niveles, los diseños factoriales 2^k son muy utilizados, presentando además las siguientes ventajas:

- Requieren relativamente pocos experimentos elementales por cada variable, y a pesar de que no permiten explorar exhaustivamente una amplia región del espacio entre los niveles de un factor, pueden indicar tendencias y así determinar las pautas a seguir en futuros ensayos.
- Cuando se necesita una exploración más completa se puede ampliar de modo apropiado y sencillo para formar diseños compuestos.
- La interpretación de las observaciones originadas por estos diseños resulta rápida y sencilla.

El principal inconveniente que presentan los diseños factoriales a dos niveles es la suposición de linealidad de los efectos de los factores, es decir, la ausencia de *curvatura*. Es un hecho habitual que el comportamiento de la variable dependiente en la

región cercana al óptimo no siga un modelo lineal respecto a las variables independientes. Para detectar la presencia de curvatura son necesarios tres niveles de cada variable, el inferior, el superior y el equidistante entre ambos, el central. Existe un método para calcular la curvatura y además estimar el error experimental o *error puro* (basado en las diferencias obtenidas al replicar el punto central), que consiste en agregar *puntos centrales* al diseño 2^k , haciendo n réplicas de los mismos. Una vez comprobada la existencia de curvatura de los efectos, se amplía el diseño con *puntos estrellas*, que permiten establecer una función de respuesta que tenga en consideración los efectos en su forma cuadrática.

En el diseño 2^2 el número total de experimentos es de 11 en el caso de realizar tres réplicas en el punto central (4 experimentos elementales, 3 puntos centrales y 4 estrellas). Con este número ya es posible el ajuste de los datos a un modelo cuadrático (Anderson y Whitcomb, 1996) y toda la información obtenida del diseño con los puntos estrella así fijados es simétrica respecto al punto central. La disposición de los 11 experimentos del diseño comentado se muestra en la Figura 3.1.

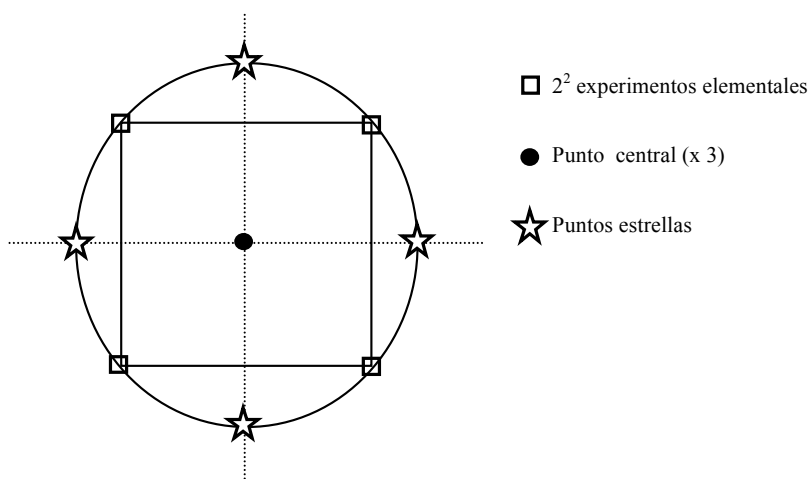


Figura 3.1. Disposición de los experimentos de un diseño factorial 2^2 con puntos centrales y estrellas.

Un diseño de experimentos construido adecuadamente permite obtener los efectos principales de los factores, así como los de todas sus posibles interacciones. Para conocer el valor de $n-1$ efectos es preciso un diseño con $n-1$ grados de libertad, por lo que éste debe constar de al menos n experimentos, los cuales se han de realizar bajo

todas las posibles combinaciones de los niveles “-” y “+” y de los K factores estudiados, es decir, $2^K = n$ (Box *et. al.*, 1989; Montgomery, 1991).

El tratamiento estadístico de los datos obtenidos en la experimentación permite cuantificar la influencia de las variables principales sobre cada una de las respuestas seleccionadas. El análisis estadístico consiste en comparar las varianzas de los datos obtenidos experimentalmente con la que se produce por el propio error experimental (varianza residual). Si la varianza encontrada en los datos es significativamente superior a la residual el resultado obtenido no se deberá al azar.

Las variables de mayor influencia en el proceso se han tratado conjuntamente mediante un diseño factorial 2^2 , que permite obtener los efectos principales y sus interacciones. El valor de un efecto (variables principales y sus interacciones) se calcula a partir de su contraste. Mediante tres repeticiones de los experimentos en los puntos centrales del diseño y el correspondiente análisis de la varianza se establece la presencia o no de curvatura. Si ésta es significativa el modelo ha de ampliarse, como ya se ha mencionado con 4 puntos estrella.

El contraste se obtiene por combinación lineal de las observaciones, según la expresión:

$$\text{Contraste}_{AB\dots K} = (a\pm 1)(b\pm 1)\dots(k\pm 1) \quad [3.1]$$

El desarrollo de la ecuación [3.1] se realiza mediante álgebra ordinaria. El signo de cada paréntesis es negativo si el factor está incluido en el efecto cuyo contraste se desea calcular, y positivo si no lo está. Por ejemplo, el contraste para el efecto de AB en el diseño 2^2 resulta:

$$\text{Contraste}_{AB} = (a-1)(b-1) = 1-a-b+ab \quad [3.2]$$

Una vez determinados los contrastes, se estiman los efectos mediante la siguiente ecuación:

$$AB\dots K = 2^{1-K} (\text{Contraste}_{AB\dots K}) \quad [3.3]$$

Para examinar la magnitud y la dirección de los efectos de los factores se emplea el análisis de varianza: se trata de otra manera formal de determinar los efectos que son distintos de cero y, por tanto, que no pueden despreciarse. Para ello se determina el error estándar de cada uno de ellos, que se compara con el valor del efecto correspondiente. Aquellos efectos que presenten un valor comprendido dentro del error estándar se deben al azar y, por tanto, serán despreciables. Así, comparando el valor teórico de la distribución de Fisher (F), para los grados de libertad correspondientes a cada efecto y al error puro (error experimental) y con un determinado nivel de significación, con el valor de la F calculada para los efectos, se establece si éstos son o no significativos. Si la F teórica resulta ser inferior a la calculada, los efectos serán significativos, pues la probabilidad de que no se deban al azar es superior al nivel de significación establecido. Por tanto, el análisis de la varianza permite deducir la probabilidad P de que el efecto de un factor sea debido o no al azar. El valor de la distribución F se estima para cada efecto mediante el cociente:

$$F = \frac{MS_{AB...K}}{MS_E} \quad [3.4]$$

donde $MS_{AB...K}$ y MS_E representan la media de cuadrados para cada efecto y el error cuadrático medio, respectivamente.

En el presente trabajo se ha considerado una probabilidad del 5 %, es decir, un nivel de significación del 95 % como criterio para establecer qué efectos son significativos y cuáles no. Ello quiere decir que el efecto será significativo cuando el riesgo de error sea inferior al 5 %. Si P es inferior a 0,05, el efecto se considera significativo con una probabilidad del 95 % o superior. Lo contrario lleva a considerar el efecto no significativo. Cuanto más pequeño sea P (siempre inferior a 0,05) tanto más significativo será el efecto o mayor será la probabilidad de que ese efecto no se deba al error experimental.

Conocidos los efectos e interacciones significativas, los valores observados experimentalmente se ajustan por regresión múltiple a una expresión. Se obtiene así un modelo matemático para cada una de las “Y” respuestas establecidas, que permite

predecir el valor de las mismas en función de las variables independientes y que es válido en el intervalo estudiado. La forma general de dichos modelos es la siguiente:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^K b_i X_i + \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K (j > i) b_{ij} X_i X_j + \dots + \sum_{i=1}^K \dots \sum_{m=1}^K (m > i, j, \dots, m-1) b_{ij\dots m} X_i X_j \dots X_m \quad [3.5]$$

Esta ecuación expresa la variable criterio Y como la suma de una constante b_0 y los valores de las variables predictivas (X) ponderadas por los coeficientes de regresión b_0 , b_i , b_{ij} , $b_{ij\dots m}$. En esta expresión se tienen en cuenta los efectos principales y las interacciones. El objetivo del análisis por regresión múltiple es hallar los coeficientes de regresión que aminoren los errores según el criterio de mínimos cuadrados. El signo de los coeficientes expresa el tipo de relación (directa o inversa) existente entre cada una de las variables independientes y la respuesta estudiada.

Cuando la respuesta no es lineal este tipo de modelos no es adecuado. Para comprobar la existencia o no de linealidad en los efectos de los factores se recurre al cálculo de su curvatura (Cur), que se define como la diferencia entre el valor promedio de los experimentos factoriales (\bar{Y}) y el valor promedio de la respuesta de los experimentos realizados en los puntos centrales (Y_C):

$$Cur = (\bar{Y} - Y_C) \quad [3.6]$$

La suma de cuadrados correspondiente a la curvatura (SS_{Cur}) con un solo grado de libertad puede obtenerse mediante la siguiente ecuación:

$$SS_{Cur} = \frac{n n_C (\bar{Y} - Y_C)^2}{n + n_C} \quad [3.7]$$

donde n es el número de experimentos factoriales y n_C es el número de experimentos centrales.

Para estudiar la existencia de curvatura se realiza un análisis de la varianza, incluyendo la suma de cuadrados de la curvatura junto al valor de la distribución F . Para un intervalo de confianza del 95 % y para 1 y 2 grados de libertad, el valor teórico de la

distribución F es de 18,51. Si los valores reales de F son superiores al teórico, la curvatura no se debe al azar y viceversa.

Si el efecto de la curvatura es significativo deberá realizarse la ampliación del diseño mediante la adición de 2^K puntos axiales, conocidos como puntos estrella, situados en $(\pm\alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm\alpha)$. El valor de α debe ser tal que los coeficientes de regresión del modelo a desarrollar sean ortogonales entre sí, con el fin de minimizar el error y conseguir un modelo “rotatable”. Este hecho es importante en los diseños dirigidos a buscar el óptimo. Así, el valor de α se obtiene según la ecuación:

$$\alpha = 2^{\frac{K}{4}} \quad [3.8]$$

Para el caso de un diseño 2^2 , α resulta ser $\pm 1,4142$. Los resultados experimentales se ajustarían a un modelo polinómico de segundo orden, donde se tienen en cuenta los efectos principales, los cruzados (interacciones simples en este caso) y los de segundo orden (términos cuadráticos):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad [3.9]$$

En este polinomio, b_0, b_1, \dots, b_{22} son los coeficientes calculados por regresión múltiple de los datos experimentales por el método de los mínimos cuadrados, Y es la respuesta estudiada y X_1 y X_2 representan las dos variables independientes. La ecuación [3.9] se puede simplificar si tras realizar un análisis de la varianza se excluyen aquellos efectos que se han considerado no significativos, pues la probabilidad de que sean debidos al error experimental supera el 95 %. Para estudiar la bondad del modelo obtenido se incluye en el análisis de la varianza la distribución F . Este parámetro indica, con un intervalo de confianza del 95 %, si la expresión obtenida resulta adecuada para simular los resultados experimentales.

La robustez del modelo puede comprobarse analizando sus residuos y su ajuste a través del coeficiente de correlación (R^2). En el análisis de regresión múltiple por mínimos cuadrados se determinan los valores de los coeficientes que minimicen la suma

de cuadrados de los residuos (diferencia entre el valor experimental y el calculado por el modelo). La suma de cuadrados de las desviaciones totales o variación total se descompone en las sumas de los cuadrados de la regresión y de los residuos:

$$SC_{total} = SC_{regresión} + SC_{residual} \quad [3.10]$$

SC_{total} representa el sumatorio de los cuadrados de las diferencias entre cada una de las observaciones y la media de éstas; $SC_{regresión}$ incluye la diferencia entre los valores predichos por el modelo y la media de los valores observados; $SC_{residual}$ expresa la diferencia entre cada observación y el valor predicho por el modelo (residuos). La representación de los valores observados experimentalmente frente a los predichos por el modelo demostrará el ajuste de los datos. De manera que cuanto más cercanos a la diagonal se encuentren los puntos obtenidos, menor valor tendrá la suma de cuadrados residual y más cercano al 1 será el valor de R^2 . La diagonal representa el error cero ($R^2 = 1$), es decir, la variación total es igual a la debida a la regresión, pues la variación residual es nula.

$$R^2 = \frac{SC_{regresión}}{SC_{total}} \quad [3.11]$$

Una vez obtenida la correlación para cada respuesta se puede estudiar el peso específico de cada uno de los efectos principales y de sus interacciones, representando gráficamente el cambio obtenido en la respuesta al pasar del nivel inferior al superior. La metodología de las superficies de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas útiles para modelar, analizar y optimizar una respuesta cuyo valor está sujeto a los niveles de operación de las distintas variables. La representación en tres dimensiones de la respuesta predicha por un modelo frente a dos de las variables independientes (manteniendo el resto constantes en el caso de diseños con tres o más factores), se denomina “superficie de respuesta”. La proyección en dos dimensiones de la superficie así generada se conoce como mapa de contornos del modelo o curvas de nivel. Su interpretación permite establecer el óptimo, o mejor dicho, la combinación óptima de las variables objeto de estudio para cada una de las respuestas.

3.1.2 Tratamiento de mercerización

Para seleccionar las condiciones óptimas del tratamiento de mercerización de las fibras celulósicas estudiadas, la planificación experimental se centra en el estudio de la influencia de dos variables independientes sobre las características de las fibras resultantes: la concentración de NaOH y el tiempo de inmersión de dichas fibras en las disoluciones básicas. Debido al amplio intervalo en el que pueden aplicarse las dos variables de estudio se realizan una serie de experimentos previos. Posteriormente, se efectúa un estudio más detallado del tratamiento de mercerización, circunscrito a los intervalos acotados en los ensayos previos.

En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones de concentración de NaOH y de tiempo de inmersión de las fibras ($t_{\text{inmersión}}$) en las disoluciones básicas en las que se realizan los experimentos previos. Las técnicas empleadas para la caracterización de las fibras en estos ensayos previos son el análisis termogravimétrico (TGA) y la microscopía electrónica de barrido (SEM). En el estudio detallado posterior, además de las técnicas empleadas en los ensayos previos, se incluirán las medidas por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y por difracción de rayos-X (DRX).

Tabla 3.1. Condiciones de operación de los ensayos previos del tratamiento de mercerización de las fibras celulósicas.

n° Experimento	t _{inmersión} (h)	NaOH (%)
1	1	1
2		5
3		10
4		15
5		20
6	2	1
7		5
8		10
9		15
10		20
11	3	1
12		5
13		10
14		15
15		20
16	4	1
17		5
18		10
19		15
20		20
21	5	1
22		5
23		10
24		15
25		20

Cada uno de los experimentos de mercerización de las fibras celulósicas consta de tres etapas: mercerización, lavado y secado final de las fibras. En la Figura 3.2 se muestra un esquema del procedimiento seguido con los detalles de cada etapa, que se describen a continuación:

Mercerización

La mercerización o tratamiento con hidróxido sódico se realiza introduciendo las fibras de viscosa en una disolución de NaOH de una concentración dada y durante un determinado tiempo de inmersión (Tabla 3.1). El tratamiento se realiza a 30 °C en un

baño termostático y bajo condiciones de agitación de 900 rpm. En los diferentes experimentos se respeta una proporción de fibra/disolución básica de 1/100 en peso.

Lavado

Tras el tratamiento con NaOH, las fibras se lavan con agua para eliminar el hidróxido sódico sobrante del tratamiento hasta que el pH del agua de lavado sea de 7. Este pH garantiza la eliminación de la mayor parte de los restos de NaOH que no han quedado unidos químicamente a las fibras en el proceso de mercerización (Alvarez *et al.*, 2006).

Secado

Las fibras lavadas se depositan en crisoles de porcelana y se secan en una estufa con circulación forzada de aire de la marca Selecta, S.A. (modelo Digitronic, J.P.), a 60 °C durante 24 h. Se ha comprobado que estas condiciones de secado son suficientes para la obtención de una pesada constante de las muestras.

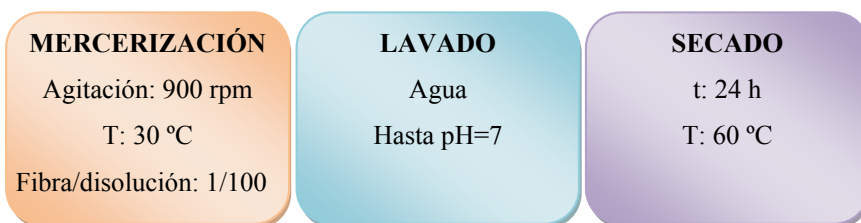


Figura 3.2. Procedimiento de modificación de las fibras celulósicas por mercerización.

Tras la modificación por mercerización de las fibras de celulosa, la mayoría de las técnicas empleadas en su caracterización (FTIR, DRX y TGA) requieren la molienda previa de dichas fibras. El equipo empleado para tal fin es un molino de bolas modelo MM 301, de la marca Retsch, y las condiciones de molienda son 3 min y 30 Hz para todas las muestras.

3.1.3 Modificación con silanos

La modificación de las fibras de celulosa tipo viscosa se estudia con dos silanos, el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) y el n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS). Ambos agentes de acoplamiento han sido seleccionados entre una larga lista debido a la capacidad de sus grupos amino para reaccionar con la matriz fenólica a la que se incorporarán más adelante las fibras.

Para la selección de las condiciones óptimas del tratamiento con cada uno de los dos silanos se realiza un diseño de experimentos factorial 2^2 más 3 puntos centrales y 4 puntos estrella (11 experimentos en total) en el que se estudian las variables: concentración de silano (% en peso de silano respecto al peso de la disolución alcohólica en la que se realiza la modificación) y tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones de silano. Estas son las dos variables más ampliamente estudiadas en el tratamiento con silanos de fibras celulósicas (Bledzki y Gassan, 1999). Se emplea el programa “STATGRAPHICS Centurion XV” para realizar el análisis de varianza de los diseños de experimentos.

Antes del diseño de experimentos se ha realizado un estudio previo para fijar los intervalos de concentración de silanos a emplear en el citado diseño. Para ello se ha fijado un tiempo de inmersión de las fibras de celulosa en las disoluciones de silano de 2 h, ya que tiempos cercanos a este valor son los que más frecuentemente se emplean en bibliografía (Maya *et al.*, 2008; Irawan *et al.*, 2011; La Mantia y Morreale, 2011), y se ha variado la concentración de silano entre el 1 y el 10 %. En la Tabla 3.2 se muestran las concentraciones de cada uno de los silanos en las que se han llevado a cabo los experimentos previos.

Tabla 3.2. Condiciones de operación de los ensayos previos del tratamiento de las fibras celulósicas con silanos.

n° Experimento	Tipo de silano	Concentración (%)
1	APS	1
2		2
3		3
4		4
5		5
6		10
7	AAPS	1
8		2
9		3
10		4
11		5
12		10

Tras acotar el intervalo de concentración de cada uno de los silanos a estudiar con los ensayos previos, se realizan los diseños de experimentos cuyas matrices se muestran en la Tabla 3.3. El intervalo de tiempo de inmersión en los ensayos con los dos silanos estudiados se ha fijado en 30-180 min, periodo suficiente según se indica en la bibliografía (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Abdelmouleh *et al.*, 2004; Herrera-Franco y Valadez-González, 2004; Brochier *et al.*, 2005; Abdelmouleh *et al.*, 2007). Se destacan en negrita los puntos centrales en cada una de las matrices de experimentos.

Tabla 3.3. Matrices del diseño de experimentos del tratamiento con los silanos APS y AAPS.

n° Exp.	Silano APS		Silano AAPS	
	Concentración (%)	t _{inmersión} (min)	Concentración (%)	t _{inmersión} (min)
1	2,5	105	3	30
2	4,6	105	1,7	0
3	4	30	0,5	30
4	0,4	105	3,5	105
5	4	180	1,7	105
6	2,5	105	0,5	180
7	1	180	1,7	105
8	1	30	3	180
9	2,5	105	0	105
10	2,5	211	1,7	211
11	2,5	0	1,7	105

La modificación con silanos se realiza según el esquema de la Figura 3.3. Las condiciones de cada una de las etapas de la modificación se han establecido atendiendo a la bibliografía. Primero se prepara un medio de reacción de etanol/agua en una proporción de 80/20 en peso (Abdelmouleh *et al.*, 2004; Brochier *et al.*, 2005). A este medio se le añade el silano (APS o AAPS según la modificación) en la concentración del experimento dado y se ajusta el pH de la disolución con ácido acético hasta 3,5 (Herrera-Franco *et al.*, 1997; Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a). La etapa de hidrólisis transcurre durante un tiempo de 30 minutos y una agitación de 900 rpm, tras la cual se introducen las fibras en la disolución en una proporción de fibra/disolución de etanol de 1/50 en peso. La agitación se realiza en un multiagitador magnético de nueve plazas, modelo ANM-11709, de la marca Science Basic Solutions, S.L. Transcurrido el tiempo de inmersión fijado para cada experimento, las fibras se secan al aire durante 30 minutos y posteriormente en estufa a 60 °C durante 24 h (Herrera-Franco *et al.*, 1997; Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a).

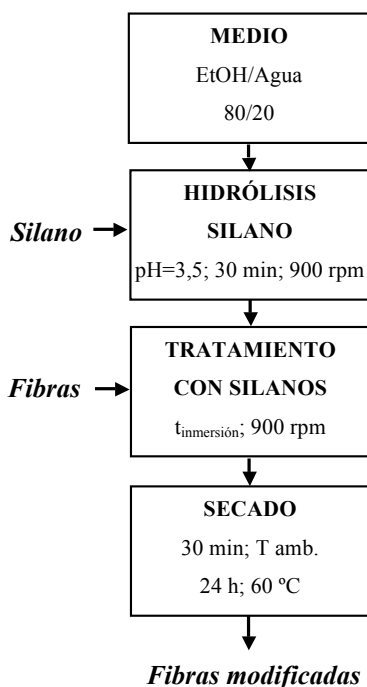


Figura 3.3. Procedimiento de modificación de las fibras celulósicas con silanos.

Todas las muestras resultantes del tratamiento objeto de estudio se caracterizan mediante las técnicas SEM y FTIR. Además, se completa la caracterización mediante resonancia magnética nuclear de silicio (^{29}Si RMN) de tres muestras de un mismo silano (AAPS) para comprobar si hay una relación directa entre su concentración inicial y el entrecruzamiento de sus estructuras.

3.1.4 Materiales y reactivos

Las fibras celulósicas empleadas en el presente trabajo son de tipo viscosa procedentes de madera de eucalipto, obtenidas y suministradas por la empresa Sniace. Su longitud varía entre 1,7 y 38 mm y su título o densidad lineal es de 1,7 dtex (peso, en gramos, de 10.000 metros de fibra).

En la Tabla 3.4 se muestran los reactivos empleados en los tratamientos de dichas fibras, tanto con hidróxido sódico como con los silanos APS y AAPS, junto con algunas de sus características.

Tabla 3.4. Reactivos empleados en las modificaciones de las fibras celulósicas.

Reactivo	Tratamiento	Riqueza mínima	Marca
Hidróxido sódico	Mercerización	98 %	Panreac Química S.A.U.
Ácido acético glacial	Ajuste de pH en el tratamiento con silanos	99,7 %	Panreac Química S.A.U.
Etanol	Medio de hidrólisis en el tratamiento con silanos	96 %	Panreac Química S.A.U.
3-Aminopropiltrimetoxisilano (APS)	Tratamiento con silanos	97 %	Sigma-Aldrich
n-(2-Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS)	Tratamiento con silanos	80 %	Sigma-Aldrich

Para la preparación de las pastillas a analizar por espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se emplea bromuro potásico anhidro grado espectroscópico suministrado por Scharlau Chemie.

3.2 Mercerización de las fibras. Resultados y discusión

En este apartado se recogen, en primer lugar, los resultados obtenidos en los ensayos previos del estudio del tratamiento de mercerización de las fibras celulósicas. En segundo lugar se incluyen los resultados del ciclo de lavado de las mismas. A continuación se aborda un estudio más detallado del tratamiento de mercerización, con los niveles de operación acotados en los ensayos previos, que permite, finalmente, la selección de las condiciones óptimas de este tratamiento.

3.2.1 Ensayos previos

En los ensayos previos, mediante análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM), se acota el intervalo de operación de las variables concentración de NaOH y tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones básicas del proceso de mercerización de las fibras.

3.2.1.1 Análisis por TGA

En la Figura 3.4 se muestran las temperaturas a las que las fibras tratadas con diferentes concentraciones de sosa y durante distintos tiempos de inmersión (Tabla 3.1) han perdido el 10 % de su peso inicial ($T_{10\%}$). Se observa un aumento de la $T_{10\%}$ con la concentración de hidróxido sódico hasta alcanzar el 10 % de NaOH. Por encima de dicha concentración no se aprecian cambios significativos en la $T_{10\%}$. Para una concentración dada de hidróxido sódico los valores de $T_{10\%}$ no varían de forma significativa con el tiempo de inmersión. Puede decirse por ello que la estabilidad térmica de las fibras es prácticamente independiente del tiempo de inmersión de dichas fibras en las disoluciones básicas.

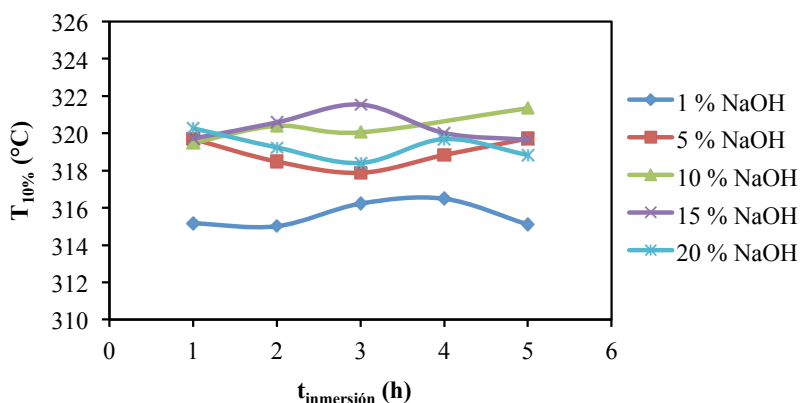


Figura 3.4. $T_{10\%}$ vs. tiempo de inmersión para diferentes concentraciones de NaOH.

En la Figura 3.5 se muestran los termogramas de las fibras tratadas con hidróxido sódico al 1 % y distintos tiempos de inmersión. El solapamiento de todos los termogramas ratifica la escasa influencia del tiempo de inmersión sobre la estabilidad térmica de las fibras celulósicas. Este resultado se repite para todas las concentraciones de NaOH ensayadas.

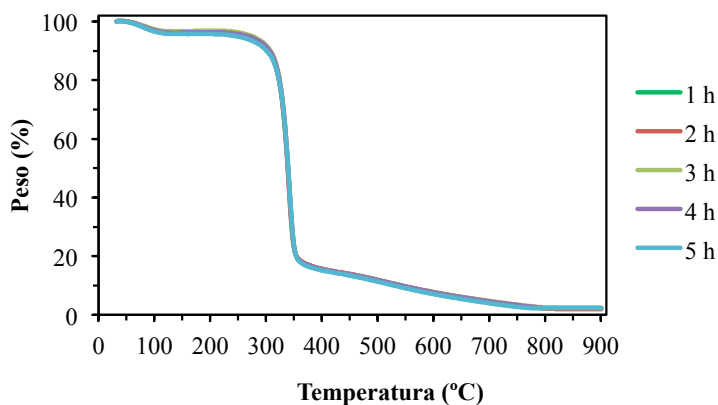


Figura 3.5. Termogramas de las fibras tratadas con NaOH al 1 % y distintos tiempos de inmersión.

3.2.1.2 Análisis por SEM

La influencia del tiempo de inmersión y de la concentración de hidróxido sódico sobre las propiedades de las fibras también se estudia mediante la técnica de SEM. La Figura 3.6 muestra, a modo de ejemplo, las imágenes tomadas de fibras modificadas con 1, 10 y 20 % de NaOH a 1, 3 y 5 h de tiempo de inmersión. Las fotografías apoyan los resultados obtenidos por TGA en relación a la escasa influencia del tiempo de inmersión sobre las fibras tratadas con hidróxido sódico. De este modo, para una concentración dada de NaOH, si se incrementa el tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones desde 1 hasta 5 h no se aprecian diferencias significativas en la morfología de las fibras.

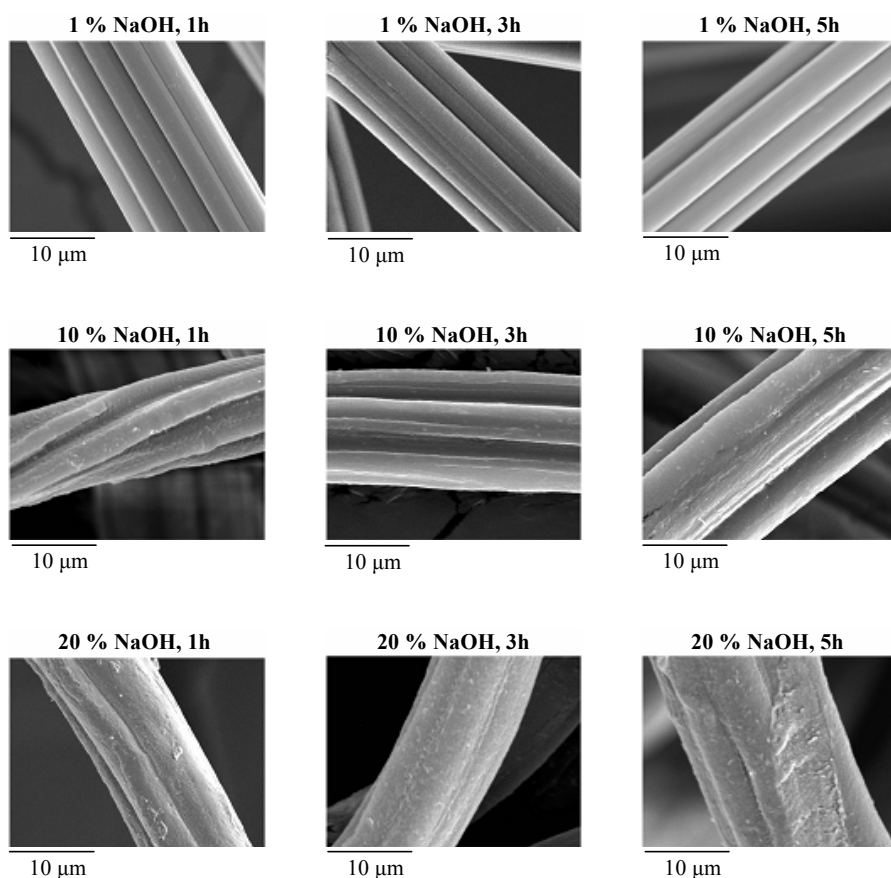


Figura 3.6. Fotografías de SEM de las fibras celulósicas tratadas con NaOH bajo distintas condiciones de operación.

Los cambios superficiales producidos por la variación de la concentración de hidróxido sódico, reflejados en la Figura 3.6, sí son significativos. Al aumentar la concentración de NaOH del 1 al 10 % para cualquiera de los tiempos estudiados, las microfibrillas se hacen más rugosas e irregulares, y al aumentar la concentración de NaOH hasta el 20 %, las microfibrillas se dejan de diferenciar entre sí con claridad.

3.2.1.3 Selección de los intervalos para el estudio de la mercerización

Tras los resultados de los ensayos previos, las condiciones de mercerización seleccionadas para el estudio del tratamiento de mercerización de las fibras son: tiempos de inmersión de las fibras en las disoluciones básicas de 1-2 h y concentraciones de NaOH del 1 al 20 %.

Se descartan los tiempos de inmersión superiores a 2 h debido a la escasa influencia de esta variable sobre las propiedades estudiadas de las fibras celulósicas. En cuanto a la concentración de hidróxido sódico, se fija el intervalo completo propuesto en los ensayos previos ya que, aunque con TGA no se observan diferencias significativas en la estabilidad térmica de las fibras por encima del 10 % de concentración de NaOH, en el caso de la SEM sí se encuentran diferencias en la superficie de las fibras tratadas a lo largo del intervalo de concentración ensayado.

3.2.2 Ciclo de lavado

El lavado de las fibras de celulosa tras el tratamiento de mercerización para garantizar la eliminación de cualquier resto de NaOH debe realizarse hasta que el pH del agua de lavado sea de 7. En la Figura 3.7 se representa la evolución del pH del agua de lavado de las fibras tratadas con NaOH durante 1 y 2 h frente a los consumos de agua para las diferentes concentraciones ensayadas.

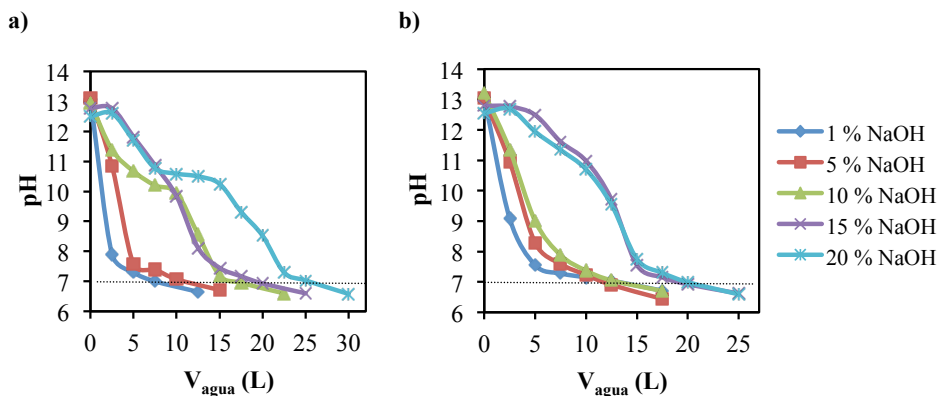


Figura 3.7. pH vs. volumen de las aguas de lavado de las fibras tratadas con NaOH. a) $t_{\text{inmersión}}=1$ h y b) $t_{\text{inmersión}}=2$ h.

En la Tabla 3.5 se muestran los volúmenes de agua mínimos necesarios para asegurar el lavado óptimo de las fibras (hasta $\text{pH}=7$) en función de la concentración de NaOH empleada en el tratamiento y el tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones. Puede decirse que el volumen de agua necesario para el lavado de las fibras aumenta, de forma general, con la concentración de NaOH y el tiempo de inmersión empleados en el tratamiento de las mismas. La influencia de la concentración de NaOH sobre el volumen de agua de lavado es superior a la del tiempo, especialmente para las concentraciones de NaOH del 10 % y superiores, para las que el volumen de agua necesario para el lavado de las fibras es independiente del tiempo empleado en el tratamiento de las mismas.

Tabla 3.5. Volúmenes de agua (L) requeridos para alcanzar unas aguas del lavado de las fibras de celulosa con pH de 7.

NaOH (%)	$t_{\text{inmersión}} \text{ (h)}$	
	1	2
1	7,5	12,5
5	15	17,5
10	17,5	17,5
15	20	20
20	25	25

3.2.3 Caracterización de las fibras modificadas

En este apartado se estudia la modificación de las fibras celulósicas con hidróxido sódico bajo las condiciones experimentales seleccionadas en los ensayos previos mediante las técnicas de FTIR, DRX, SEM y TGA.

3.2.3.1 Análisis por FTIR

En el estudio de las fibras tratadas con NaOH (mercerización), la diferenciación entre las regiones cristalinas y amorfas mediante FTIR es bastante compleja al tener bandas características comunes. Sin embargo, es posible obtener un “índice de cristalinidad” que da idea de las proporciones de fases amorfa y cristalina en la muestra. Nelson y O'Connor (1964a) definieron el “índice de cristalinidad” mediante la relación de intensidades de las bandas cercanas a 1420 y 893 cm^{-1} , al observar que durante la “descristalización” mecánica del polímero de algodón la banda a 1420 cm^{-1} disminuía o desaparecía, mientras que la de 893 cm^{-1} aumentaba su intensidad.

Posteriormente, Hurtubise y Krässig (1960) observaron que el “índice de cristalinidad” propuesto por Nelson y O'Connor era función de la cristalinidad de la muestra así como del grado de mercerización, por lo que sugirieron una designación más apropiada para este índice que fue la de “índice de orden lateral” (IOL). Esta denominación, por considerarse la más extendida actualmente, es la que se emplea en el presente trabajo (ecuación [3.12]).

$$\text{Índice de orden lateral (IOL)} = \frac{A_{1420\text{ cm}^{-1}}}{A_{893\text{ cm}^{-1}}} \quad [3.12]$$

En la Figura 3.8 se muestran las líneas base para el cálculo de las absorbancias de las bandas cercanas a 1420 y 893 cm^{-1} , que se corresponden con las líneas que unen los puntos tangentes al espectro en 1500 y 1400 cm^{-1} , en el primer caso, y 916 y 868 cm^{-1} en el segundo (Carrillo, 2002). Puede observarse que para el caso de la celulosa estudiada la banda de 893 cm^{-1} se desplaza a 897 cm^{-1} .

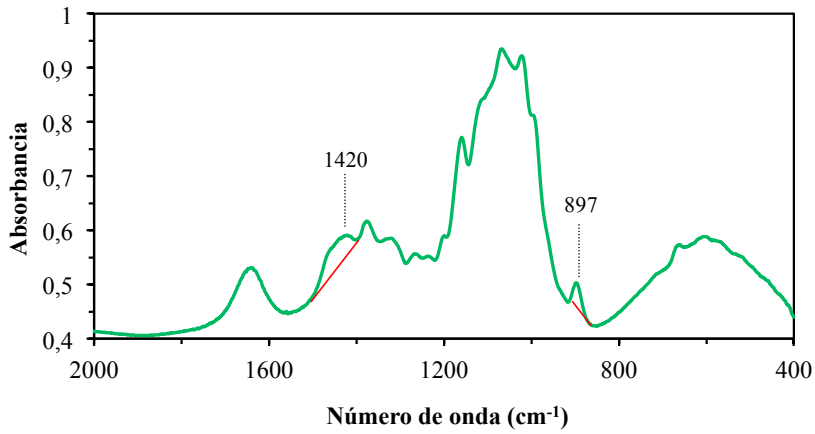


Figura 3.8. Líneas base para el cálculo de las absorbancias de las bandas 1420 y 897 cm^{-1} .

En la Figura 3.9 se muestra el espectro de la fibra de celulosa tipo viscosa sin modificar, sobre el que se representan sus bandas de absorción características. La región comprendida entre los números de onda 1700 y 800 cm^{-1} está relacionada con la estructura de las fibras, permitiendo por tanto la identificación de la mayor parte de los cambios estructurales que puedan experimentar por efecto de su mercerización (Carrillo, 2002).

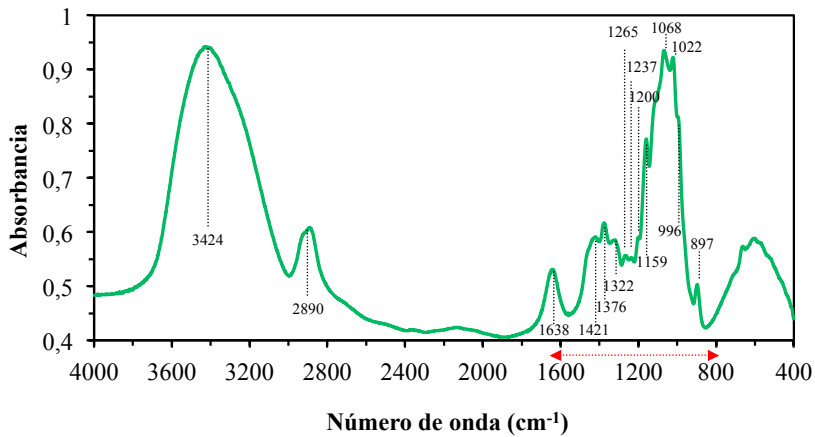


Figura 3.9. Espectro FTIR de la fibra de viscosa sin modificar.

Identificando las bandas encontradas para la celulosa tipo viscosa con las bandas características de la celulosa cristalina tipo I y II, recogidas en la Tabla 3.6, puede determinarse la naturaleza de las fibras estudiadas, que podrían ser bien celulosa I, bien celulosa II, o una mezcla de las mismas (Liang y Marchessault, 1959a y b; Marchessault y Liang, 1960; Nelson y O'Connor, 1964a y b).

Tabla 3.6. Bandas características de los espectros IR de las celulosas cristalinas I y II.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Componente
3488	Tensión -OH puentes de H ₂ intramoleculares	Cel II
3440	Tensión -OH puentes de H ₂ intramoleculares	Cel II
3405	Tensión -OH puentes de H ₂ intermolecular	Cel I
3350	Tensión -OH puentes de H ₂ intermolecular	Cel I y Cel II
3275		Cel I
3175	Tensión -OH puentes de H ₂ intermolecular	Cel II
2981		Cel II
2970	Tensión CH	Cel I y Cel II
2945	Tensión CH	Cel I(2945) Cel II(2955)
2933	Tensión asimétrica CH ₂	Cel II
2900	Tensión CH	Cel I y Cel II
2891	Tensión CH	Cel I(2897) Cel II(2891)
2874	Tensión CH	Cel I y Cel II
2853	Tensión asimétrica CH ₂	Cel I y Cel II
1635	OH del agua absorbida por la celulosa	Cel I(1630) Cel II(1640)
1455	Flexión en el plano -OH	Cel I(1455) Cel II(1470)
1420	Deformación CH ₂	Cel I y Cel II
1375	Flexión CH	Cel I y Cel II
1335	Flexión en el plano -OH	Cel I(1336) Cel II(1335)
1315	Aleteo CH ₂	Cel I(1317) Cel II(1315)
1278	Flexión CH	Cel I(1282) Cel II(1278)
1200	Flexión en el plano -OH	Cel I(1205) Cel II(1200)
1155	Tensión asimétrica del puente C-O-C	Cel I(1155) Cel II(1162)
1111	Tensión asimétrica del anillo	Cel I(1111) Cel II(1007)
1055	Tensión C-O	Cel I y Cel II
1035	Tensión C-O	Cel I y Cel II
893	Frecuencia del grupo C-1	Cel I(893) Cel II(895)

Cel I: Celulosa cristalina tipo I; Cel II: Celulosa cristalina tipo II

Las bandas 2890, 1638, 1200 y 897 cm⁻¹ encontradas en la fibra celulósica sin modificar indican la presencia predominante de celulosa II. La ausencia de bandas características de celulosa I como 2945, 1455, 1282 y 893 cm⁻¹, entre otras, permite

afirmar que el contenido de celulosa I en las muestras de viscosa es prácticamente despreciable.

Puesto que el espectro FTIR de las fibras modificadas con NaOH es muy similar al mostrado en la Figura 3.9 para las fibras sin modificar, se aborda directamente el estudio de los valores del índice de orden lateral obtenidos para las fibras modificadas en función de la concentración de NaOH y del tiempo de inmersión (Figura 3.10). El valor de las fibras sin modificar se representa sobre el eje de ordenadas. Este índice, que se corresponde con el cociente de las intensidades de las bandas de infrarrojo 1420 y 897 cm^{-1} para las fibras estudiadas, da idea de la variación de la fase amorfa en la muestra de celulosa, es decir, de la eficiencia del tratamiento de mercerización. La banda 1420 cm^{-1} se corresponde con la deformación simétrica de δ_{CH_2} , característica tanto de la celulosa II como de la celulosa amorfa, mientras que la banda 897 cm^{-1} es característica del estiramiento simétrico en el plano γ (COC) de la celulosa II. El aumento en los valores de índice de orden lateral observado en la Figura 3.10 para algunas de las condiciones de mercerización coincide con las apreciaciones de Hurtubise y Krässig (1960), que comprobaron cómo este índice disminuía con el grado de cristalinidad de la muestra y viceversa.

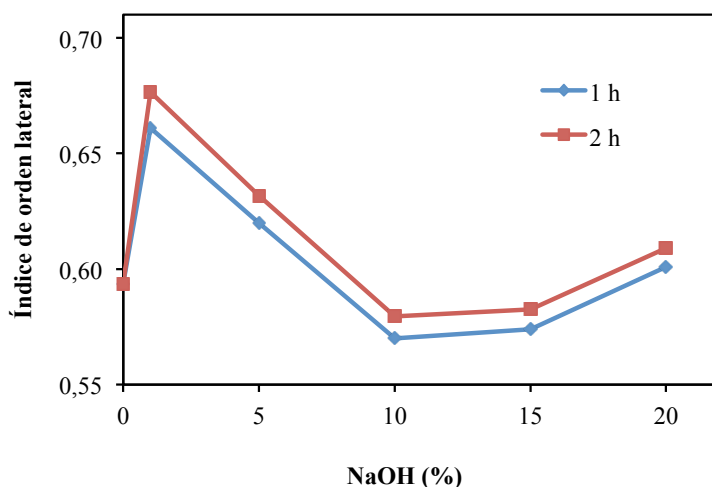


Figura 3.10. Índice de orden lateral de las fibras celulósicas sin modificar y modificadas vs. concentración de NaOH.

Durante la mercerización con disoluciones de NaOH a concentraciones bajas (1 y 5 %) se produce el hinchamiento de las fibras de celulosa, incrementándose de esta forma la región amorfa de las mismas respecto a la fibra sin modificar (reducción de la cristalinidad y aumento del índice de orden lateral). A partir de una concentración de NaOH del 10 % se produce la disolución parcial de las fibras de viscosa, reduciéndose la cantidad de fase amorfa en las muestras, ya que buena parte de esta fase se elimina con el agua en la etapa de lavado de las fibras. El tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones de NaOH (1 y 2 h) tiene un efecto sobre el índice de orden lateral mucho menor que el de la concentración de álcali.

A la vista de los resultados observados mediante esta técnica se puede decir que las condiciones de mercerización que producen el efecto buscado sobre las fibras de viscosa (aumento de la región amorfa para que la posterior unión con la matriz del material compuesto se produzca con mayor facilidad) son las concentraciones de hidróxido sódico de 1 y 5 %, con cualquiera de los tiempos de inmersión estudiados (1 ó 2 h).

El índice de orden lateral es de 0,59 para las fibras sin modificar y mejora hasta aproximadamente un valor de 0,67 con el tratamiento de las fibras con NaOH al 1 %. Estos valores son superiores a los encontrados por otros autores para fibras de celulosa tipo viscosa, comprendidos en el intervalo 0,49-0,54 (Colom y Carrillo, 2002; Vallejos, 2006).

3.2.3.2 Análisis por DRX

En la Tabla 3.7 se recogen las cristalinidades obtenidas a partir de los espectros de DRX de las distintas muestras tratadas en disolución alcalina, así como de la fibra celulósica sin modificar.

Tabla 3.7. Cristalinidades (%) de las fibras sin modificar y modificadas obtenidas a partir de los espectros de DRX.

$t_{\text{inmersión}} \text{ (h)}$	NaOH (%)					
	0	1	5	10	15	20
0	75,52	-	-	-	-	-
1	-	72,25	74,14	74,07	75,02	70,76
2	-	65,08	63,34	67,60	63,85	63,59

Observando las cristalinidades de las fibras de la Tabla 3.7 y los índices de orden lateral obtenidos a partir de sus espectros de FTIR, representados en la Figura 3.10, se ha comprobado que ambos parámetros varían de manera inversa, aumentando la cristalinidad de las fibras con la reducción de su índice de orden lateral y viceversa. Esto es debido a que el índice de orden lateral da una idea de la proporción entre regiones amorfas y cristalinas de una muestra, mientras que la cristalinidad relaciona las regiones cristalinas con la totalidad de la muestra.

A la vista de los valores obtenidos se puede decir que el tiempo de inmersión influye sobre los valores de cristalinidad de las fibras de forma más significativa que sobre los valores del índice de orden lateral (Figura 3.10), siendo el tiempo óptimo de modificación de 2 h. Con este tiempo se obtienen valores menores de la cristalinidad (entre 63,34 y 67,60), asociados al incremento de la región amorfa de las fibras con el tratamiento de mercerización.

En cuanto a la influencia de la concentración de hidróxido sódico sobre los valores de cristalinidad obtenidos, se aprecia que a bajas concentraciones (1 y 5 %) se reduce hasta en un 16 % la cristalinidad de las fibras respecto a la de las no modificadas. Esto es debido al ya comentado incremento de la fase amorfa en las fibras con el tratamiento alcalino. A concentraciones elevadas (a partir del 10 %) no se encuentran reducciones importantes de cristalinidad respecto a las obtenidas al 1 y 5 % de NaOH. Por tanto, es preferible el empleo de concentraciones iguales o inferiores al 5 % de hidróxido sódico.

3.2.3.3 Análisis por SEM

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran las fotografías realizadas con SEM a las fibras de viscosa tratadas con las distintas concentraciones de hidróxido sódico y a los dos tiempos de inmersión estudiados, 1 y 2 h. También incluyen las fotografías de las fibras de celulosa tipo viscosa sin modificar.

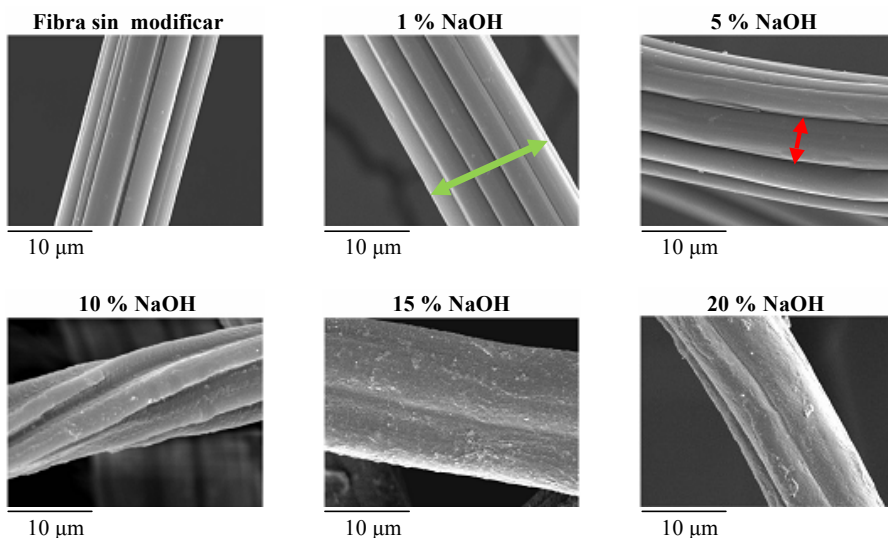


Figura 3.11. Imágenes SEM de las fibras de viscosa sin modificar y tratadas con $t_{\text{inmersión}}=1$ h.

En ambas figuras se indica con flechas verdes el hinchamiento de las fibras tratadas con 1 % NaOH respecto a la fibra sin modificar y con flechas rojas el hinchamiento de las microfibrillas producido por la sosa al 5 %. De este modo el diámetro de las fibras aumenta desde 13,28 μm de la fibra sin modificar hasta 15,67 y 17,01 μm con el tratamiento con NaOH al 1 % durante 1 y 2 h, respectivamente. El diámetro de las microfibrillas aumenta, por su parte, desde 2,84 μm de la fibra sin modificar hasta 5,22 y 6,27 μm de las fibras tratadas con NaOH al 5 % durante 1 y 2 h. Además del hinchamiento que se produce en las fibras y en las microfibrillas a bajas concentraciones de NaOH (≤ 5 %), las fibras tratadas con concentraciones de hidróxido sódico del 10 % o superiores comienzan a degradarse independientemente del tiempo de inmersión de las mismas en las disoluciones.

Mencionar que para cualquiera de los dos tiempos de inmersión estudiados (Figuras 3.11 y 3.12), las fibras presentan una superficie más rugosa tras el tratamiento de mercerización, que puede relacionarse con la aparición de más grupos reactivos hidroxilo en la superficie de dichas fibras (Kabir *et al.*, 2011).

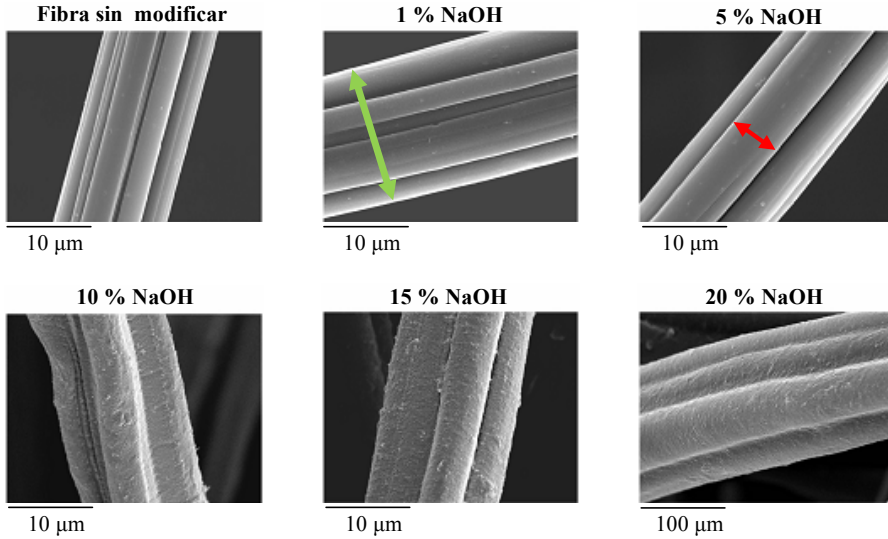


Figura 3.12. Imágenes SEM de las fibras tratadas con $t_{\text{inmersión}}=2$ h.

En la Figura 3.13 se muestra con más detalle la degradación de las fibras comentada y se comparan las secciones transversales de una fibra tratada con baja concentración de NaOH (1 %) y de otra tratada con alta concentración (10 %). En la primera se distinguen bien las microfibrillas, mientras que en la tratada con el 10 % éstas aparecen más degradadas e hinchadas. En la última imagen de la Figura 3.13, tomada también para la fibra modificada con un 10 % NaOH, pero a menores aumentos, se observa mejor la degradación y disolución parcial de las fibras que se produce a dicha concentración. Este mismo efecto se da con concentraciones de hidróxido sódico superiores al 10 %.

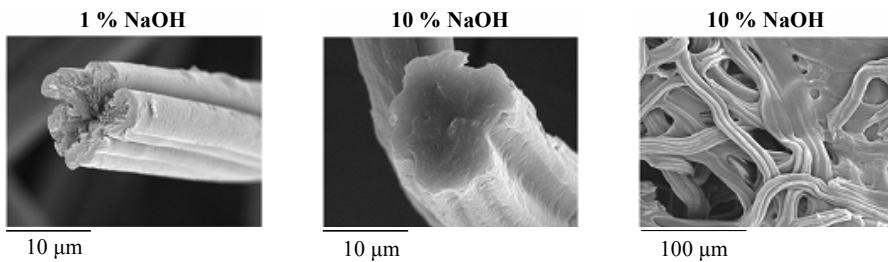


Figura 3.13. Secciones transversales de varias fibras y detalle de la disolución parcial a alta concentración. $t_{\text{inmersión}} = 1$ h.

3.2.3.4 Análisis por TGA

En la Figura 3.14 se representan los termogramas obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) de la fibra de celulosa sin modificar y una de las fibras tratadas con hidróxido sódico (1 % NaOH y $t_{\text{inmersión}} = 1$ h). El resto de termogramas de las fibras celulósicas modificadas presentan una tendencia similar, de ahí que no se hayan incluido también.

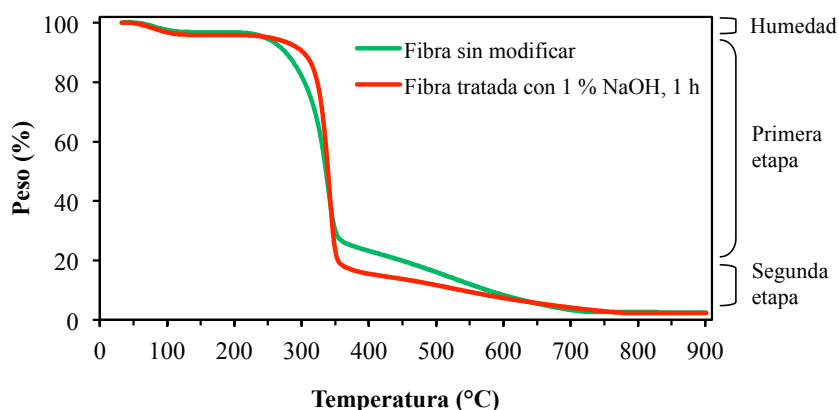


Figura 3.14. Termogramas obtenidos mediante TGA.

En los termogramas de las fibras se observan tres escalones. En el primero hay una pequeña pérdida de masa (< 10 %) hasta aproximadamente los 250 °C (fibra sin modificar) o 300 °C (fibra tratada), relacionada con la pérdida de humedad de las fibras. A partir de esas temperaturas se inicia el proceso de degradación del polímero de celulosa, que se lleva a cabo en dos etapas a distintas velocidades. La primera finaliza a una temperatura aproximada de 350 °C, y es la responsable de la descomposición de la mayor parte de la celulosa. La segunda comienza a temperaturas superiores a 350 °C completando, de forma más lenta, la descomposición de la celulosa.

En la Figura 3.15 se muestra la variación de la temperatura a la que la fibra ha perdido el 10 % de su peso original ($T_{10\%}$) en función de la concentración de NaOH y del tiempo de inmersión. El valor de la $T_{10\%}$ para las fibras de celulosa sin modificar es de 287,7 °C. Se observa un incremento de la $T_{10\%}$ de las fibras y con ello de la estabilidad térmica de las mismas con el tratamiento de mercerización hasta la

concentración de NaOH del 10 %. A partir de dicha concentración la $T_{10\%}$ se mantiene prácticamente constante en la horquilla 319-321 °C.

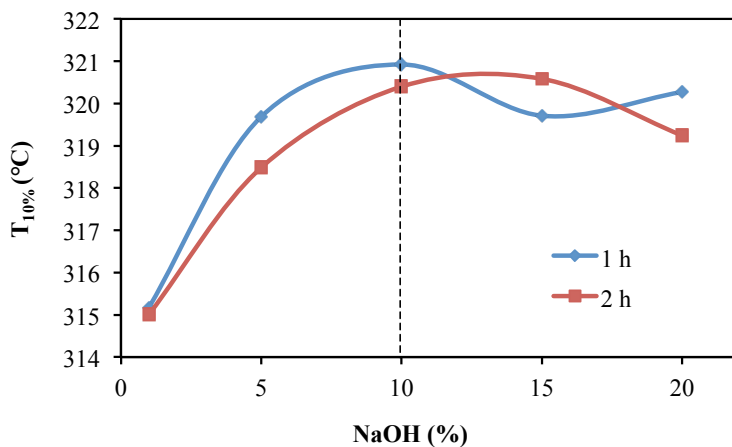


Figura 3.15. $T_{10\%}$ vs. concentración de NaOH.

Comparando las $T_{10\%}$ de las fibras modificadas con 1 y 2 h de tiempo de inmersión se observa que la estabilidad térmica es ligeramente superior en las fibras tratadas durante 1 h con concentraciones de NaOH ≤ 10 %. La obtención de $T_{10\%}$ inferiores en las fibras tratadas durante 2 h de tiempo de inmersión, representativo de una estabilidad térmica menor, se asocia al incremento de fase amorfa de la fibra en detrimento de su cristalinidad (Lenz *et al.*, 1993; Liu *et al.*, 2007). Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos previamente con las técnicas de FTIR y DRX para un tiempo de inmersión de 2 h.

3.2.4 Condiciones óptimas del tratamiento

En la Tabla 3.8 se resumen los resultados más significativos de la caracterización y modificación por mercerización de las fibras celulósicas tipo viscosa. Para cada técnica se detallan las condiciones de mercerización con las que se obtienen los mejores resultados.

Tabla 3.8. Resumen de resultados de las distintas técnicas empleadas en el tratamiento de mercerización.

Técnica	Observaciones	Condiciones seleccionadas
FTIR	-Aumento del IOL con la mercerización -IOL constante para %NaOH ≥ 10	1 % NaOH, 1 h y 2 h 5 % NaOH, 1 h y 2 h
DRX	-Reducción de la cristalinidad para 1 y 5 % y 1 y 2 h, especialmente para 2 h	1 y 5 % NaOH, 2 h
SEM	-Hinchamiento de las fibras con 1 y 5 % y 1 y 2 h -Disolución parcial para NaOH ≥ 10 %	1 y 5 % NaOH, 2 h
TGA	-Mejora de la estabilidad térmica de las fibras con el tratamiento alcalino	5 % NaOH, 1 y 2 h 10 % NaOH, 1 y 2 h

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la mercerización de las fibras de celulosa, se seleccionan como concentraciones de NaOH más favorables para dicho tratamiento el 1 y 5 % en peso. Respecto al tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones alcalinas se ha seleccionado un tiempo de 2 h debido a que se obtienen, en general, las mejores propiedades. El tratamiento de mercerización de las fibras de viscosa en las citadas condiciones conduce al hinchamiento de las mismas, según ha puesto de manifiesto el análisis por SEM (epígrafe 3.2.3.3), incrementándose su región amorfa a expensas de su cristalinidad, tal y como revelan las técnicas de FTIR (epígrafe 3.2.3.1) y DRX (epígrafe 3.2.3.2). Además, mejora su estabilidad térmica según se ha podido comprobar mediante TGA (epígrafe 3.2.3.4).

Se han seleccionado dos tratamientos de mercerización de las fibras en condiciones diferentes ya que, pese a que las fibras modificadas con ambas condiciones parecen tener buenas propiedades, se hace difícil *a priori* establecer cuál de los tratamientos proporcionará a las fibras una mejor adhesión con la matriz fenólica de los materiales compuestos.

3.3 Modificación de las fibras con silanos. Resultados y discusión

En este apartado se recogen, en primer lugar, los resultados de los experimentos previos del estudio del tratamiento de las fibras celulósicas con los silanos 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) y n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS). En segundo lugar se incluyen los resultados obtenidos en los diseños de experimentos planteados para llevar a cabo los ensayos de modificación de las fibras

mediante ambos silanos. Por último, se seleccionan las condiciones óptimas de modificación de las fibras celulósicas para cada uno de los silanos estudiados.

3.3.1 Ensayos previos

En los ensayos previos se acota el intervalo de concentración de cada uno de los silanos estudiados (APS y AAPS) empleando las técnicas SEM y FTIR con la vista puesta en un diseño de experimentos posterior. Los niveles de operación para el tiempo de inmersión, como se comentó en el epígrafe 3.1.3 han sido fijados en 0,5 y 3 h de acuerdo con la bibliografía (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Abdelmouleh *et al.*, 2004; Herrera-Franco y Valadez-González, 2004; Brochier *et al.*, 2005; Abdelmouleh *et al.*, 2007).

3.3.1.1 Análisis por SEM

La Figura 3.16 muestra, a modo de ejemplo, las imágenes SEM de las fibras celulósicas tratadas con un 5 % de APS o AAPS y un tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones de silano de 2 h. También se incluye, a efectos comparativos, la imagen de una fibra sin modificar.

En todas las fotografías de las fibras tratadas con los silanos se observa que la fibra queda recubierta con una película del silano correspondiente. En la primera fila de la Figura 3.16 se ven con claridad las microfibrillas de la fibra sin modificar. En las fibras tratadas con los silanos APS y AAPS, estos forman una fina capa en torno a las fibras celulósicas que dificulta la diferenciación de las microfibrillas.

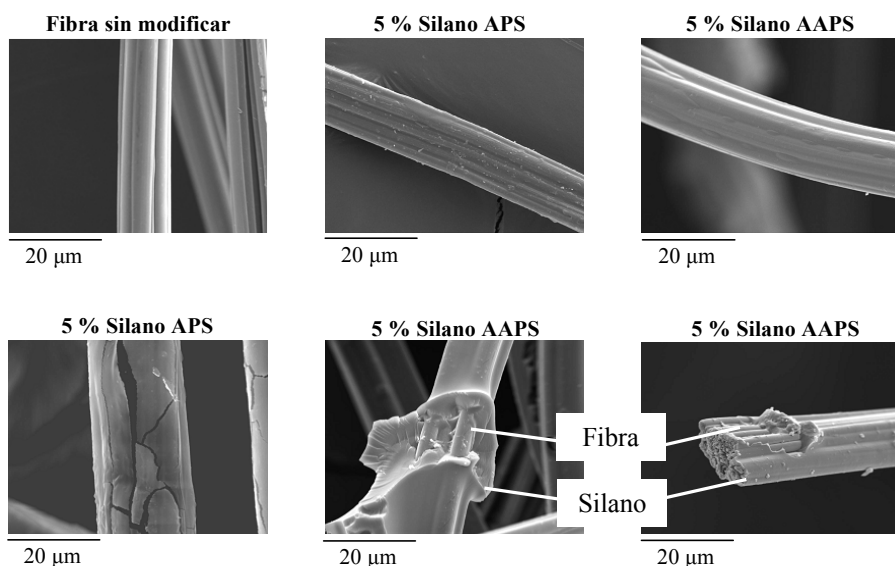


Figura 3.16. Imágenes SEM de las fibras de viscosa sin modificar y modificadas con los silanos APS y AAPS. $t_{\text{inmersión}} = 2 \text{ h}$.

En la segunda fila de la Figura 3.16 se muestran las fotografías de algunas de las fibras tratadas con los silanos APS y AAPS, en las que se puede observar con mayor nitidez la película que forman estos silanos en torno a las fibras de celulosa. Para la realización de la fotografía de la fibra modificada con el silano APS, situada a la izquierda de la segunda fila, se ha prolongado el tiempo de exposición de la fibra al haz de electrones para ver el tipo de rotura que provoca en la fibra dicho haz. Se han obtenido fracturas en todas las direcciones, no sólo en la longitudinal de la fibra, que dan idea del deterioro de la película de silano en torno a la fibra y no de la fibra en sí. En cuanto a las fotografías de las fibras tratadas con el silano AAPS, que se recogen en la segunda fila de la Figura 3.16, se muestra el recubrimiento que forma el silano en torno a las microfibrillas que constituyen la fibra de celulosa. Estas tomas corresponden a zonas de las fibras diferentes a la fotografiada en la primera fila de la Figura 3.16.

A continuación se estudia la influencia de la concentración de silano. Así pues, en la Figura 3.17 se muestran las imágenes de las fibras modificadas con los silanos APS y AAPS en concentraciones de 1, 5 y 10 %, que dan lugar a las diferencias más significativas.

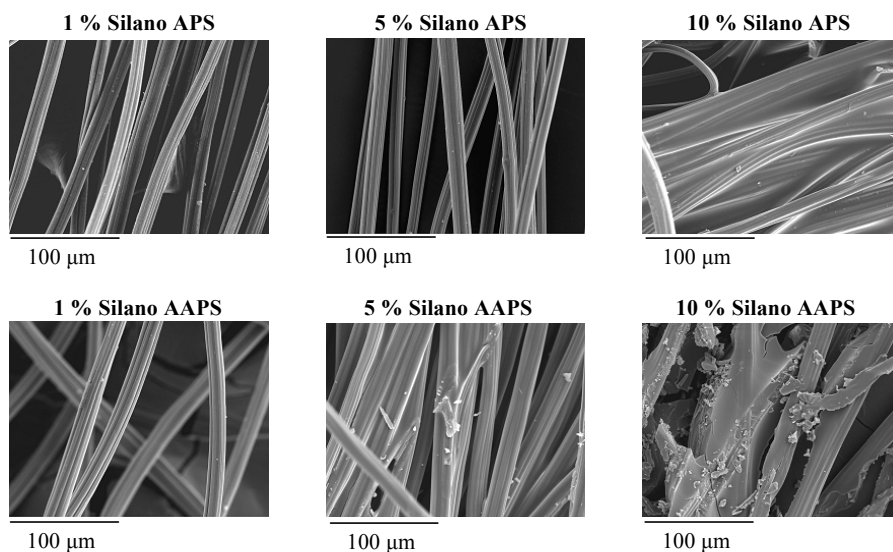


Figura 3.17. Imágenes SEM de las fibras celulósicas modificadas con los silanos APS y AAPS al 1, 5 y 10 % en peso.

Para altas concentraciones de ambos silanos (10 % en el caso del silano APS y 5 y 10 % en el caso del silano AAPS) se observa un exceso de silano entre las diferentes fibras que conforman el conjunto fotografiado. Puesto que se busca un recubrimiento individualizado de las mismas, se concluye a partir de los resultados de SEM que una concentración de silano inferior al 5 % proporciona el recubrimiento deseado de las fibras celulósicas.

3.3.1.2 Análisis por FTIR

El análisis mediante FTIR permite, mediante el estudio de una serie de bandas del espectro, mostrar las consecuencias debidas a las reacciones que tienen lugar entre los silanos y las fibras. En el tratamiento de las fibras celulósicas con silanos se busca maximizar las bandas que puedan relacionarse con la presencia de los silanos unidos a las fibras y minimizar las correspondientes a la formación de polisilanos.

En estos experimentos previos se acota el nivel superior de concentración de cada uno de los silanos mediante el seguimiento de las bandas 1565 y 1120 cm^{-1} , correspondientes a los grupos NH_2 del silano y a los polisilanos, respectivamente. La

Figura 3.18 muestra los espectros de las fibras celulósicas tratadas con distintas concentraciones de los silanos APS y AAPS.

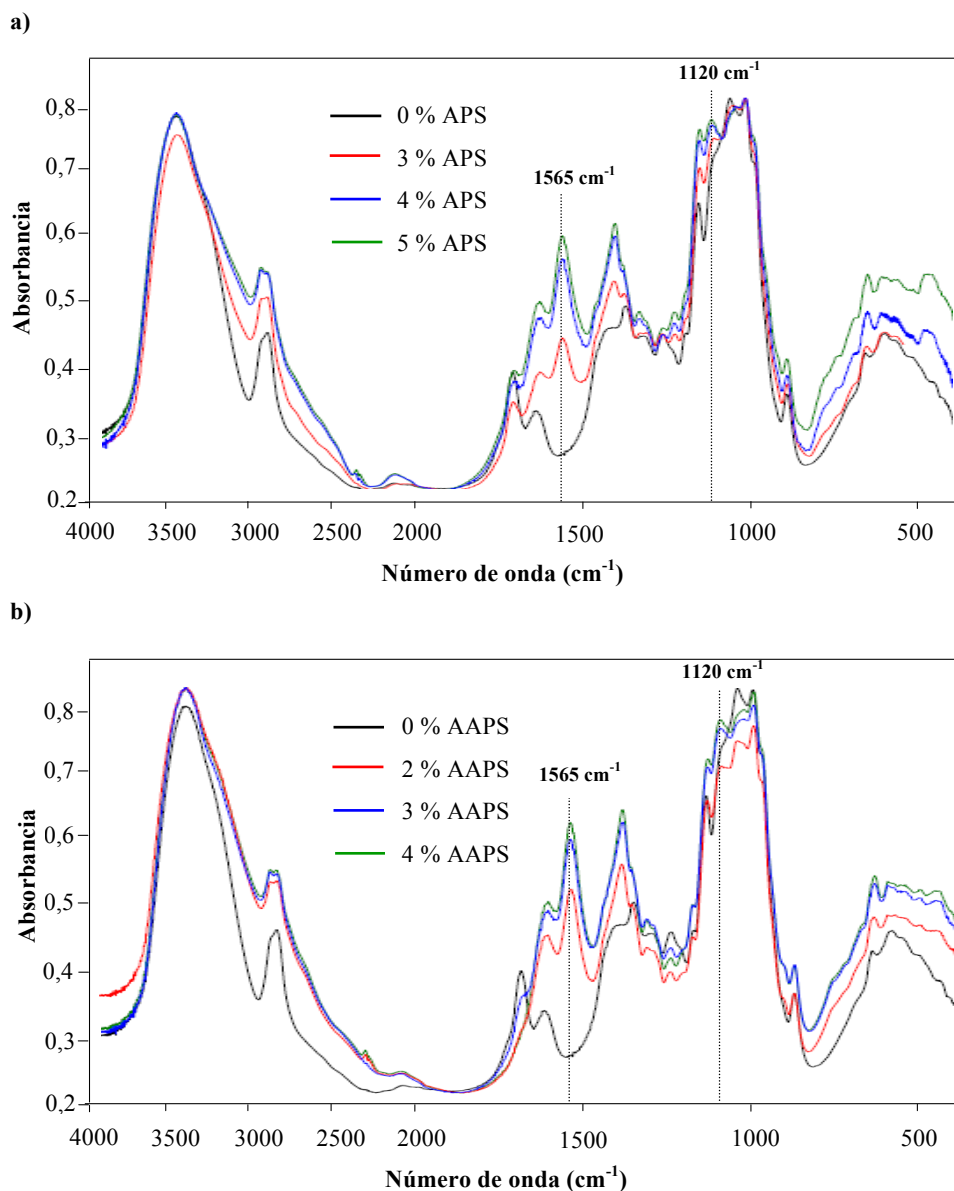


Figura 3.18. Espectros FTIR de fibras celulósicas sin modificar y modificadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

Se observa que la intensidad de las bandas 1565 y 1120 cm^{-1} aumenta con la concentración de los silanos APS y AAPS hasta una concentración del 4 % en el caso

del silano APS y un 3 % en el del silano AAPS, a partir de las cuales no se aprecian variaciones importantes de estas bandas. Se fijan, por tanto, estas concentraciones de silanos como límites superiores del diseño de experimentos a realizar, ya que concentraciones mayores no conllevan cambios estructurales en las fibras. A partir de dichas concentraciones la cantidad de silano es excesiva para formar una película en torno a cada fibra y comienzan a aparecer excesos de silano entre las fibras, como se muestra en las imágenes SEM de la Figura 3.17.

En la Tabla 3.9 se establecen los niveles de operación que se han fijado en los diseños de experimentos para estudiar la modificación de las fibras celulósicas con los silanos APS y AAPS.

Tabla 3.9. Variables y niveles de operación seleccionados para el estudio del tratamiento con silanos de las fibras celulósicas.

Variable	Silano APS		Silano AAPS	
	Nivel (-)	Nivel (+)	Nivel (-)	Nivel (+)
$t_{\text{inmersión}}$ (min)	30	180	30	180
Concentración (%)	1	4	0,5	3

3.3.2 Caracterización de las fibras modificadas

A continuación se analizan los resultados de los diseños de experimentos propuestos para la modificación de las fibras celulósicas con los silanos APS y AAPS. En la Tabla 3.10 se recogen los valores obtenidos para cada una de las respuestas cuantitativas de dichos diseños de experimentos, que son las absorbancias relativas 1565/897 y 1120/897 cm^{-1} , medidas con FTIR, y la cantidad de silicio que contienen las fibras, en porcentaje, medida a través de la técnica de energía dispersiva de rayos-X (EDS). Se estudia, adicionalmente, una última respuesta, que consiste en la observación de la morfología de las fibras celulósicas de las muestras del diseño de experimentos mediante SEM.

Tabla 3.10. Resultados del tratamiento de las fibras con los silanos APS y AAPS.

n° Exp.	Silano APS			Silano AAPS		
	A _{1565/897}	A _{1120/897}	Silicio (%)	A _{1565/897}	A _{1120/897}	Silicio (%)
1	1,221	0,923	0,52	1,220	0,946	0,31
2	1,538	1,006	1,25	0,950	0,895	0
3	1,399	0,984	0,83	0,924	0,892	0,12
4	0,907	0,904	0,10	1,387	0,951	0,97
5	1,381	0,989	0,85	1,185	0,929	0,16
6	1,171	0,927	0,55	0,936	0,900	0,06
7	0,890	0,905	0,13	1,185	0,937	0,21
8	0,784	0,875	0,11	1,397	0,951	0,89
9	1,218	0,919	0,48	0,752	0,892	0
10	1,047	0,935	0,60	1,211	0,922	0,53
11	0,763	0,886	0	1,173	0,929	0,29

3.3.2.1 Análisis por FTIR

En el estudio de las fibras tratadas con silanos, la espectroscopía FTIR se emplea para analizar los cambios estructurales que produce dicho tratamiento sobre las fibras celulósicas. El objetivo del tratamiento con silanos es la unión eficaz de estos agentes de acoplamiento a las fibras celulósicas, evitando, a su vez, que se den una serie de reacciones secundarias de formación de polisilanos, que limitarían las uniones que se buscan (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999b).

Para seguir el desarrollo de ambas reacciones mediante FTIR se estudia, en primer lugar, la absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$. La banda 1565 cm^{-1} se corresponde con la deformación del grupo NH_2 que proviene de los silanos APS o AAPS (Chiang *et al.*, 1980; Abdelmouleh *et al.*, 2004), mientras que la banda 897 cm^{-1} es característica del enlace COC de la celulosa (enlace β -glucosídico), unión que no se altera en la modificación con silanos (Samal *et al.*, 1995; Matías *et al.*, 2000). De esta forma, el cociente de las intensidades de las bandas 1565 y 897 cm^{-1} da una idea de la cantidad de silano incorporado a la fibra en su modificación. Por tanto, se busca maximizar el valor de esta absorbancia relativa.

En segundo lugar se estudia la absorbancia relativa $1120/897\text{ cm}^{-1}$. El cociente cercano a $1120/897\text{ cm}^{-1}$ representa la formación de polisilanos Si-O-Si al mantenerse

constante la banda de 897 cm^{-1} (Chiang *et al.*, 1980; Miller *et al.*, 1984; Britcher *et al.*, 1995; Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Abdelmouleh *et al.*, 2004). Un tratamiento adecuado con silanos llevará a valores bajos de esta absorbancia relativa, representativos de una escasa formación de polisilanos.

Absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$:

En la Tabla 3.11 se recogen los efectos de las variables independientes (concentración de silano, “c”, y tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones, “t”) sobre la absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$ de las fibras tras su modificación con silanos. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 3.11. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre la absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$ del tratamiento de las fibras con los silanos APS y AAPS.

Efecto	Valor \pm error	
	Silano APS	Silano AAPS
c	$0,502 \pm 0,020$	$0,414 \pm 0,004$
t	$0,124 \pm 0,020$	$0,140 \pm 0,004$
c^2	$0,047 \pm 0,024$	$-0,089 \pm 0,005$
ct	$-0,062 \pm 0,028$	$0,083 \pm 0,006$
t^2	$-0,275 \pm 0,024$	$-0,077 \pm 0,005$
Media	$1,202 \pm 0,016$	$1,180 \pm 0,003$

Para un margen de confianza del 95 % y unos grados de libertad de 2 y 1, el valor teórico de la distribución de Fisher F es de 18,51, cifra por debajo de la cual los efectos no son significativos. Lo mismo sucede cuando los valores de la probabilidad P son superiores a 0,05, caso en el que puede decirse que los efectos son debidos al azar. En la Tabla 3.12 se muestra el análisis de varianza de los efectos mencionados, destacándose en rojo los valores de la distribución F y de la probabilidad P asociados a efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$).

Tabla 3.12. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre la absorbancia relativa 1565/897 cm⁻¹ del tratamiento de las fibras con los silanos APS y AAPS.

Silano	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
APS	c	0,499	0,499	1	630,25	0,0016
	t	0,031	0,031	1	38,76	0,0248
	c ²	0,003	0,003	1	3,84	0,189
	ct	0,004	0,004	1	4,81	0,1595
	t ²	0,105	0,105	1	133,03	0,0074
	Falta de ajuste	0,023	0,008	3	9,8	0,094
	Error puro	0,002	0,001	2	-	-
	Total	0,687	-	10	-	-
AAPS	c	0,342	0,342	1	9434,04	0,0001
	t	0,039	0,039	1	1074,57	0,0009
	c ²	0,011	0,011	1	304,69	0,0033
	ct	0,007	0,007	1	188,87	0,0053
	t ²	0,008	0,008	1	231,81	0,0043
	Falta de ajuste	0,010	0,003	3	94,84	0,0105
	Error puro	0,000	0,000	2	-	-
	Total	0,414	-	10	-	-

A la vista de lo expuesto en el análisis de varianza de los efectos mencionados, el cual se recoge en la Tabla 3.12, se desprende que hay dos efectos no significativos (c² y ct) para el silano APS, mientras que cuando se usa el silano AAPS todos los efectos son significativos. El término cuadrático con la concentración y la interacción ct en la modificación con el silano APS tienen una distribución *F* inferior a la teórica (18,51) que representa efectos sin significación. El valor de *P* indica que la probabilidad de que los efectos correspondientes a c² y ct sean debidos al azar es alta, por encima del grado de significación del 5 %, por lo que se les excluye del modelo. Tras eliminar los dos términos no significativos de los resultados de los ensayos con el silano APS, en la Tabla 3.13 se recoge el nuevo análisis de varianza.

Tabla 3.13. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre la absorbancia relativa 1565/897 cm⁻¹ del tratamiento de las fibras con el silano APS.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
c	0,499	0,499	1	630,25	0,0016
t	0,031	0,031	1	38,8	0,0248
t ²	0,126	0,126	1	159,45	0,0062
Falta de ajuste	0,030	0,006	5	7,61	0,1202
Error puro	0,002	0,001	2	-	-
Total	0,687	-	10	-	-

Los efectos que se muestran en la Tabla 3.13 son significativos ya que presentan un valor de $P < 0,05$. Esto equivale a una probabilidad superior al 95 % de que sean significativamente distintos de cero. El ajuste de los resultados experimentales mediante regresión múltiple a una función cuadrática con los términos correspondientes a los efectos significativos lleva a los modelos que se muestran a continuación. El coeficiente de correlación R^2 denota que los modelos aplicados explican el 95,38 y el 97,49 % de la variación de la absorbancia relativa 1565/897 cm⁻¹ en las fibras modificadas con los silanos APS y AAPS, respectivamente. El error estándar muestra la desviación de los residuos y el error medio absoluto refleja su valor medio.

Silano APS

$$A_{1565/897} = 0,43607 + 0,16736 \cdot c + 0,00621128 \cdot t - 0,0000256319 \cdot t^2$$

$$R^2 = 95,38 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,028$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,037$$

Silano AAPS

$$A_{1565/897} = 0,711273 + 0,218294 \cdot c + 0,00159945 \cdot t - 0,0283252 \cdot c^2 + 0,000441624 \cdot c \cdot t - 0,00000686294 \cdot t^2$$

$$R^2 = 97,49 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,006$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,023$$

Para comprobar la validez de los modelos se han elaborado las gráficas de la Figura 3.19, donde se representan los valores observados frente a los predichos por los modelos

de las absorbancias relativas $1565/897\text{ cm}^{-1}$ de las fibras modificadas con los silanos APS y AAPS. Como se puede observar, todos los puntos se encuentran próximos a la diagonal, línea representativa del error cero, lo que indica una buena concordancia entre ambos pares de valores.

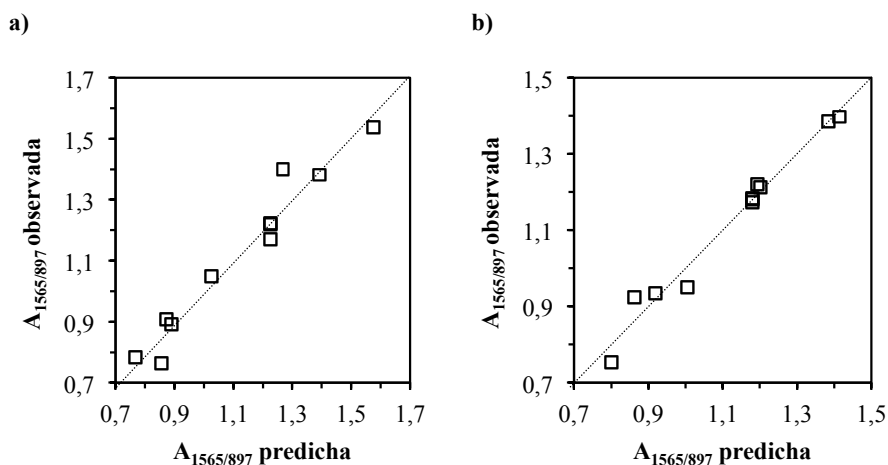


Figura 3.19. Valores experimentales frente a predichos por el modelo de la absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$ de las fibras tratadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

La Figura 3.20 muestra los mapas de contorno de la absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$ de las fibras tratadas con los dos silanos estudiados. Se aprecia, en ambos casos, que el efecto de la concentración de silano empleada en la modificación sobre la cantidad de silano que se incorpora a las fibras celulósicas es más acusado que el del tiempo de inmersión.

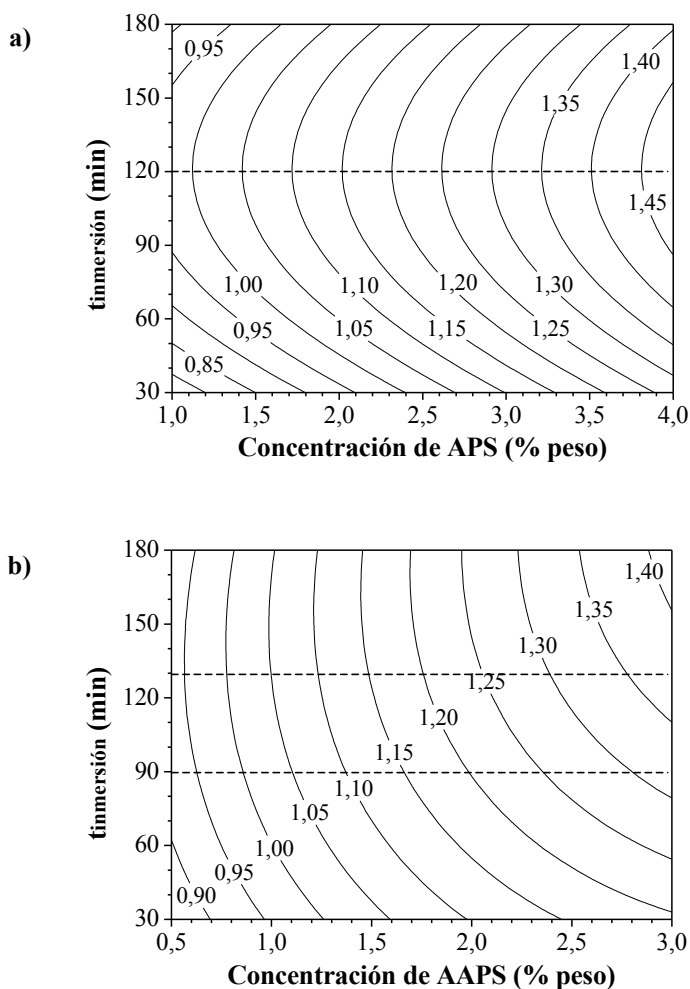


Figura 3.20. Mapa de contornos de la absorbancia relativa 1565/897 cm⁻¹ de las fibras tratadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

El aumento de la concentración de los silanos APS y AAPS produce un incremento de la absorbancia relativa 1565/897 cm⁻¹, que representa la cantidad de silano incorporada a la fibra en su modificación. El aumento del tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones, por su parte, acrecenta la absorbancia relativa 1565/897 cm⁻¹ hasta aproximadamente los 120 min, en el caso del silano APS, tiempo a partir del cual dicha absorbancia relativa se reduce. Para el silano AAPS esta absorbancia relativa aumenta con el tiempo hasta los 90-130 min (dependiendo de la concentración de trabajo), intervalo a partir del cual apenas varía.

Para maximizar la cantidad de silano incorporado a la fibra en su modificación interesa emplear concentraciones elevadas de silano (tanto APS como AAPS) y los tiempos de inmersión de las fibras en las disoluciones de silano ya reseñados: 120 min con el silano APS y 90-130 min con el AAPS.

Absorbancia relativa 1120/897 cm⁻¹:

A continuación se estudia la respuesta de la formación de polisilanos durante el proceso de modificación de las fibras mediante la absorbancia relativa 1120/897 cm⁻¹. Los efectos de las variables independientes, concentración de silano y tiempo de inmersión, se recogen en la Tabla 3.14. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 3.14. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre la absorbancia relativa 1120/897 cm⁻¹ del tratamiento de las fibras con los silanos APS y AAPS.

Efecto	Valor \pm error	
	Silano APS	Silano AAPS
c	0,085 \pm 0,003	0,047 \pm 0,003
t	0,026 \pm 0,003	0,013 \pm 0,003
c ²	0,035 \pm 0,003	-0,007 \pm 0,004
ct	-0,013 \pm 0,004	-0,001 \pm 0,004
t ²	-0,010 \pm 0,003	-0,019 \pm 0,004
Media	0,923 \pm 0,002	0,932 \pm 0,002

El análisis de varianza de los efectos mencionados se recoge en la Tabla 3.15. Se destacan en rojo los valores de la distribución F y de la probabilidad P , asociados a efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$).

Tabla 3.15. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre la absorbancia relativa 11120/897 cm⁻¹ del tratamiento de las fibras con los silanos APS y AAPS.

Silano	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
APS	c	0,014	0,014	1	1027,94	0,001
	t	0,001	0,001	1	100,22	0,0098
	c ²	0,002	0,002	1	125,37	0,0079
	ct	0,000	0,000	1	11,63	0,0763
	t ²	0,000	0,000	1	10,3	0,0849
	Falta de ajuste	0,000	0,000	3	11,49	0,0811
	Error puro	0,000	0,000	2	-	-
	Total	0,019	-	10	-	-
AAPS	c	0,004	0,004	1	251,08	0,004
	t	0,000	0,000	1	19,69	0,0472
	c ²	0,000	0,000	1	3,49	0,2025
	ct	0,000	0,000	1	0,11	0,768
	t ²	0,001	0,001	1	30,51	0,0312
	Falta de ajuste	0,000	0,000	3	4,73	0,1795
	Error puro	0,000	0,000	2	-	-
	Total	0,006	-	10	-	-

En la Tabla 3.16 se recogen los análisis de varianza de los modelos, una vez se han excluido los efectos no significativos para cada uno de los dos silanos utilizados en el procesamiento de las fibras (ct y t² en el caso del silano APS y c² y ct en el caso del silano AAPS).

Tabla 3.16. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre la absorbancia relativa 1120/897 cm⁻¹ del tratamiento de las fibras con los silanos APS y AAPS.

Silano	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
APS	c	0,014	0,014	1	1027,94	0,001
	t	0,001	0,001	1	99,58	0,0099
	c ²	0,002	0,002	1	160	0,0062
	Falta de ajuste	0,001	0,000	5	11,28	0,0834
	Error puro	0,000	0,000	2	-	-
	Total	0,019	-	10	-	-
AAPS	c	0,004	0,004	1	251,08	0,004
	t	0,000	0,000	1	19,69	0,0472
	t ²	0,000	0,000	1	27,08	0,035
	Falta de ajuste	0,000	0,000	5	3,56	0,2338
	Error puro	0,000	0,000	2	-	-
	Total	0,006	-	10	-	-

A continuación se muestran los modelos obtenidos tras el ajuste de los resultados experimentales a funciones cuadráticas, los coeficientes de correlación R^2 , los errores estándar y los errores medios absolutos.

Silano APS

$$A_{1120/897} = 0,882722 - 0,0144794 \cdot c + 0,000175161 \cdot t + 0,00853683 \cdot c^2$$

$$R^2 = 95,66 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,004$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,007$$

Silano AAPS

$$A_{1120/897} = 0,869418 + 0,01877 \cdot c + 0,000414849 \cdot t - 0,00000155835 \cdot t^2$$

$$R^2 = 93,77 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,004$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,004$$

En la Figura 3.21 se puede comprobar la validez de los modelos, donde se representan los valores experimentales de la absorbancia relativa $1120/897 \text{ cm}^{-1}$ de las fibras tratadas frente a los predichos por los modelos aplicados. Todos los puntos se acercan a la diagonal (error cero), lo que indica de nuevo una buena concordancia entre los valores experimentales y los predichos por ambos modelos.

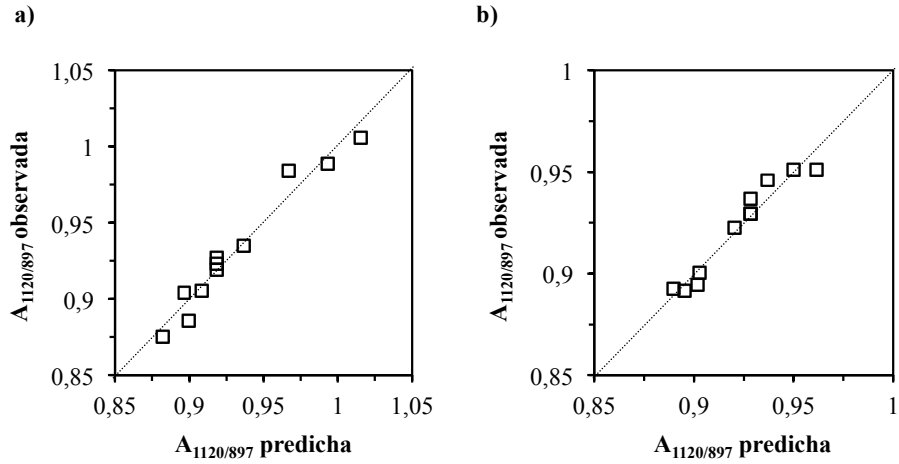


Figura 3.21. Valores experimentales frente a predichos por el modelo de la absorbancia relativa 1120/897 cm^{-1} de las fibras tratadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

La Figura 3.22 muestra los mapas de contorno de la absorbancia relativa 1120/897 cm^{-1} de las fibras tratadas con los dos silanos estudiados. Se observa que la cantidad de polisilanos formados aumenta con la concentración de los silanos APS y AAPS y con el tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones, siendo el efecto de la concentración mayor al del tiempo para ambos silanos.

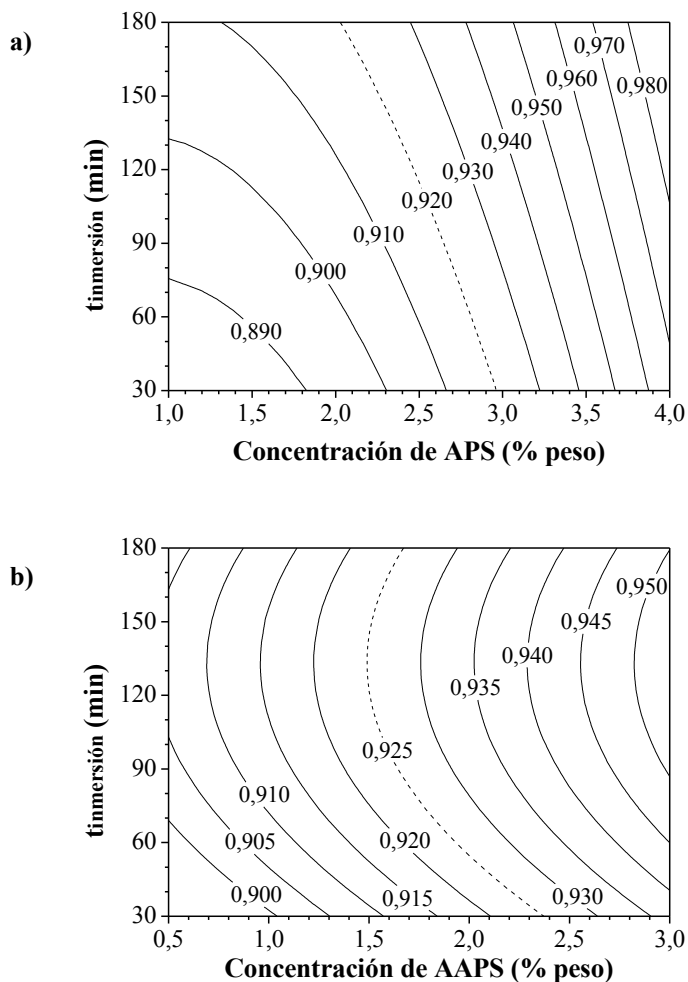


Figura 3.22. Mapa de contornos de la absorbancia relativa $1120/897\text{ cm}^{-1}$ de las fibras tratadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

A partir de los espectros de infrarrojo obtenidos para cada una de las condiciones de tratamiento de las fibras se puede fijar una absorbancia relativa $1120/897\text{ cm}^{-1}$ por encima de la cual la banda 1120 cm^{-1} se aprecia con claridad y, con ella, la presencia de polisilanos. De este modo, se fija un valor máximo aceptable para la respuesta absorbancia relativa $1120/897\text{ cm}^{-1}$ de 0,920 para el silano APS y de 0,925 para el silano AAPS, que se representan con líneas discontinuas en la Figura 3.22. Por lo tanto, se debe elegir una combinación de las variables concentración de silano y tiempo de inmersión que dé lugar a un valor de la absorbancia relativa $1120/897\text{ cm}^{-1}$ inferior a

0,920 y 0,925 para los silanos APS y AAPS, respectivamente. Esto asegura que la cantidad de polisilanos formados durante el tratamiento de las fibras no sea muy elevada (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Abdelmouleh *et al.*, 2004).

En el tratamiento con el silano APS para un tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones de 120 min, seleccionado como óptimo para la banda 1565 cm^{-1} , se debe escoger una concentración de silano para el tratamiento de las fibras inferior al 2,5 % para evitar la formación de un exceso de polisilanos. En el tratamiento con el silano AAPS para un tiempo de inmersión comprendido en el intervalo 90-130 min, seleccionado para la formación de uniones de silano ($1565/897\text{ cm}^{-1}$), se debe fijar la concentración de silano en valores iguales o inferiores al 1,5 % para obtener una absorbancia relativa $1120/897\text{ cm}^{-1}$ inferior al 0,925 para evitar el exceso de polisilanos.

3.3.2.2 Análisis por EDS

La cantidad de silicio, en peso, que contienen las fibras celulósicas tras su modificación con silanos se mide con el microscopio electrónico descrito en el epígrafe 2.7.3 trabajando con el detector de energía dispersiva de rayos-X (EDS). El análisis en un punto de la fibra tratada con uno de los silanos proporciona los porcentajes, en peso, de los elementos: carbono, oxígeno, titanio y silicio. El carbono y el oxígeno forman parte de la propia estructura de la celulosa, el titanio es el blanqueante de las fibras y el silicio proviene del silano que se ha incorporado a la fibra en la modificación. Interesa maximizar el contenido de silicio encontrado en las diferentes muestras, puesto que éste da una idea sobre la eficiencia del tratamiento de las fibras.

En la Figura 3.23 se comparan los espectros EDS de dos muestras de fibras, una virgen, sin tratar (experimento 9 de la Tabla 3.3, relativo al diseño de experimentos del silano AAPS), y otra tratada con el silano AAPS al 3,5 % durante 105 min (experimento 4 de la Tabla 3.3).

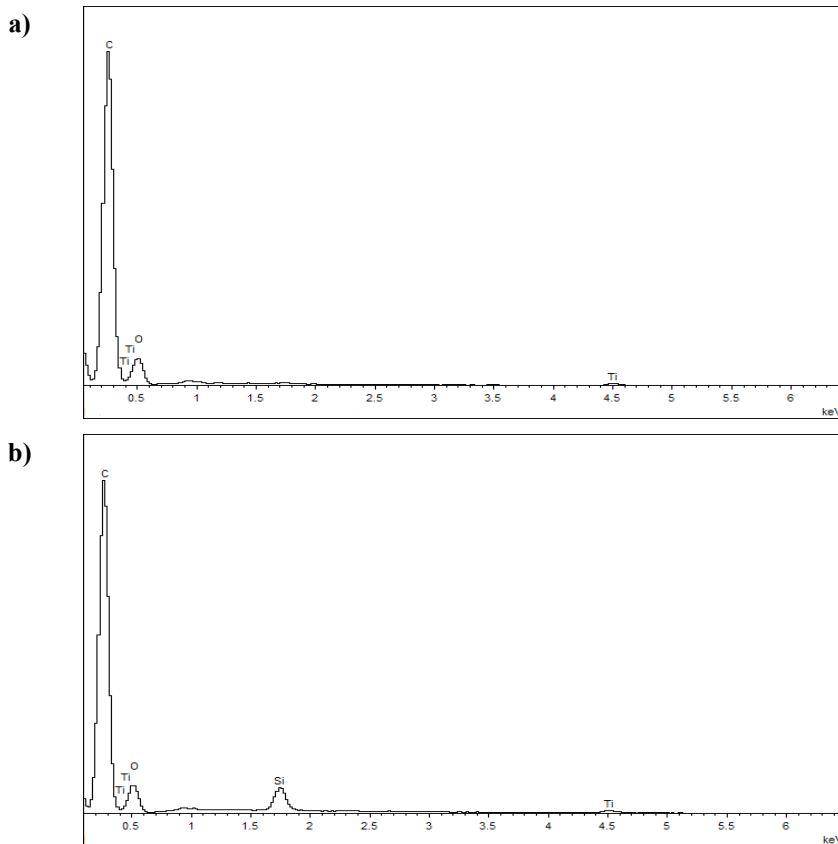


Figura 3.23. Espectros SEM-EDS de las fibras celulósicas a) sin modificar y b) modificadas con un 3,5 % del silano AAPS durante 105 min.

Ambos espectros tienen en común las bandas de carbono y oxígeno, que forman parte de la propia estructura de la celulosa, y la banda de titanio, que como ya se ha comentado, forma parte del blanqueante añadido a las fibras (dióxido de titanio). La diferencia entre los espectros radica en la aparición de la banda del silicio en las fibras tras su modificación con silanos, como cabía esperar.

En la Tabla 3.17 se recogen los efectos de las variables independientes sobre el porcentaje de silicio de las fibras celulósicas. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 3.17. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre el porcentaje de silicio de las fibras tratadas con los silanos APS y AAPS.

Efecto	Valor \pm error	
	Silano APS	Silano AAPS
c	0,770 \pm 0,025	0,598 \pm 0,046
t	0,224 \pm 0,025	0,317 \pm 0,046
c ²	0,158 \pm 0,030	0,250 \pm 0,055
ct	0,000 \pm 0,035	0,320 \pm 0,066
t ²	0,222 \pm 0,030	0,030 \pm 0,055
Media	0,516 \pm 0,020	0,220 \pm 0,038

En la Tabla 3.18 se recogen los análisis de varianza de los efectos mencionados, destacándose en rojo los valores de la distribución F y probabilidad P asociados a efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$).

Tabla 3.18. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre el porcentaje de silicio de las fibras tratadas con los silanos APS y AAPS.

Silano	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
APS	c	1,175	1,175	1	952,34	0,001
	t	0,100	0,100	1	80,68	0,0122
	c ²	0,034	0,034	1	27,83	0,0341
	ct	0,000	0,000	1	0	1
	t ²	0,068	0,068	1	55,53	0,0175
	Falta de ajuste	0,089	0,030	3	23,95	0,0404
	Error puro	0,002	0,001	2	-	-
	Total	1,506	-	10	-	-
AAPS	c	0,715	0,715	1	166,3	0,006
	t	0,201	0,201	1	46,85	0,0207
	c ²	0,088	0,088	1	20,52	0,0454
	ct	0,102	0,102	1	23,81	0,0395
	t ²	0,001	0,001	1	0,3	0,6412
	Falta de ajuste	0,024	0,008	3	1,85	0,3698
	Error puro	0,009	0,004	2	-	-
	Total	1,143	-	10	-	-

En la Tabla 3.19 se muestra el nuevo análisis de varianza una vez se han excluido los efectos no significativos para cada uno de los dos tratamientos de las fibras llevados a cabo (ct con el silano APS y t² con el AAPS).

Tabla 3.19. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre el porcentaje de silicio de las fibras tratadas con los silanos APS y AAPS.

Silano	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
APS	c	1,175	1,175	1	952,34	0,001
	t	0,100	0,100	1	80,68	0,0122
	c ²	0,034	0,034	1	27,83	0,0341
	t ²	0,068	0,068	1	55,53	0,0175
	Falta de ajuste	0,089	0,022	4	17,96	0,0534
	Error puro	0,002	0,001	2	-	-
	Total	1,506	-	10	-	-
AAPS	c	0,715	0,715	1	166,3	0,006
	t	0,201	0,201	1	46,85	0,0207
	c ²	0,090	0,090	1	20,91	0,0447
	ct	0,102	0,102	1	23,81	0,0395
	Falta de ajuste	0,025	0,006	4	1,46	0,445
	Error puro	0,009	0,004	2	-	-
	Total	1,143	-	10	-	-

Los ajustes de los resultados experimentales mediante regresión múltiple a funciones cuadráticas que incluyen los términos correspondientes a los efectos significativos dan lugar a los modelos que se muestran a continuación. Se incluyen, asimismo, los coeficientes de correlación R^2 , los errores estándar y los errores medios absolutos de dichos ajustes.

Silano APS
$\text{Si (\%)} = -0,280138 + 0,0809934 \cdot c + 0,00562921 \cdot t + 0,0351481 \cdot c^2 - 0,0000197054 \cdot t^2$ $R^2 = 93,95 \%$ <p>Error estándar de la estimación = 0,035</p> <p>Error medio absoluto = 0,077</p>

Silano AAPS

$$Si (\%) = 0,143339 - 0,210139 \cdot c - 0,000870778 \cdot t + 0,00771763 \cdot c^2 + 0,00170667 \cdot c \cdot t$$

$$R^2 = 97,05 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,066$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,049$$

Para comprobar la validez de los modelos planteados se recurre una vez más a la representación de los valores observados de los porcentajes de silicio de las fibras frente a los predichos para cada uno de los tratamientos estudiados (Figura 3.24). La distribución de los puntos en torno a las diagonales confirma la validez de los modelos aplicados en cada caso.

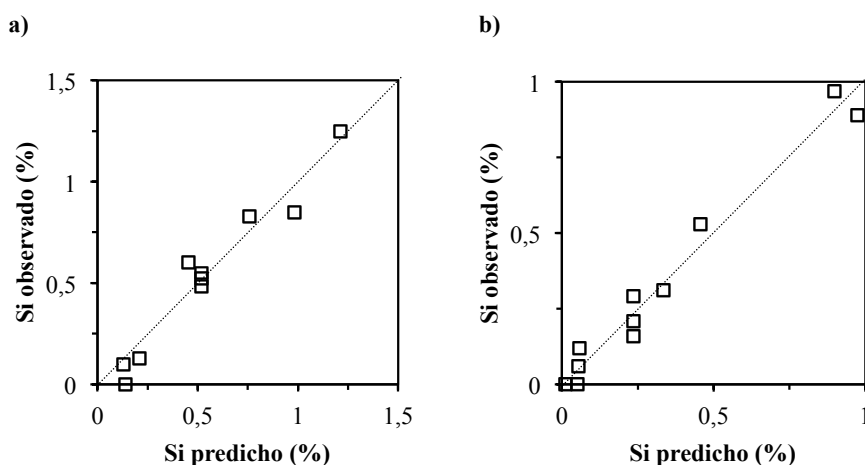


Figura 3.24. Valores experimentales frente a predichos por el modelo del porcentaje de silicio de las fibras tratadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

En la Figura 3.25 se muestran los mapas de contorno del porcentaje de silicio de las fibras para los dos sistemas estudiados. Cada línea (isolínea) representa las combinaciones de tiempo de inmersión y concentración de silano que dan lugar a un valor determinado de porcentaje de silicio de las fibras.

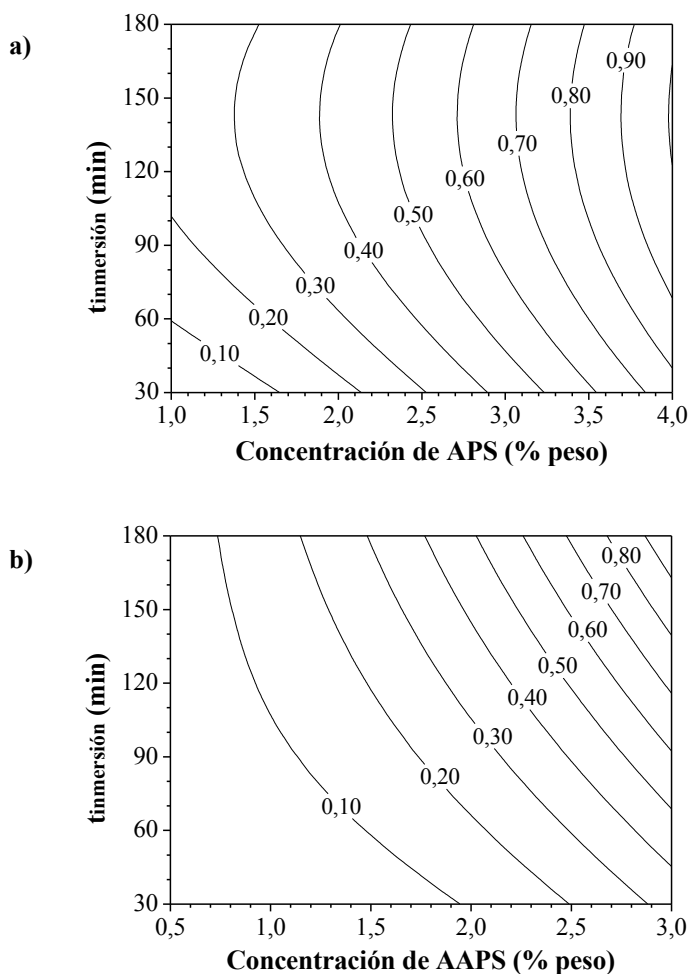


Figura 3.25. Mapa de contornos del porcentaje de silicio de las fibras tratadas con a) silano APS y b) silano AAPS.

El porcentaje de silicio de las fibras medido con EDS, del mismo modo que la respuesta absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$ (FTIR), da idea de la cantidad de silano que contienen las fibras tras su modificación. Los mapas de contornos de la Figura 3.25 confirman que la cantidad de silano que se incorpora a las fibras aumenta con la concentración de silano empleada en la modificación de las mismas y con el tiempo de inmersión. Al igual que en los análisis anteriores, la influencia de la concentración de silano sobre la respuesta es mayor que la del tiempo de inmersión.

3.3.2.3 Análisis por SEM

A continuación se muestran algunas de las fotografías realizadas con SEM de las fibras tras su tratamiento con silanos. La Figura 3.26 pone de manifiesto la influencia del tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones del silano APS sobre la morfología de dichas fibras. Para ello, se selecciona el punto central de concentración de silano APS del diseño, 2,5 %, y se representan las fotografías de las fibras tratadas a distintos tiempos de inmersión. La diferencia entre las imágenes de la primera y segunda fila de la figura radica en los aumentos en que han sido tomadas.

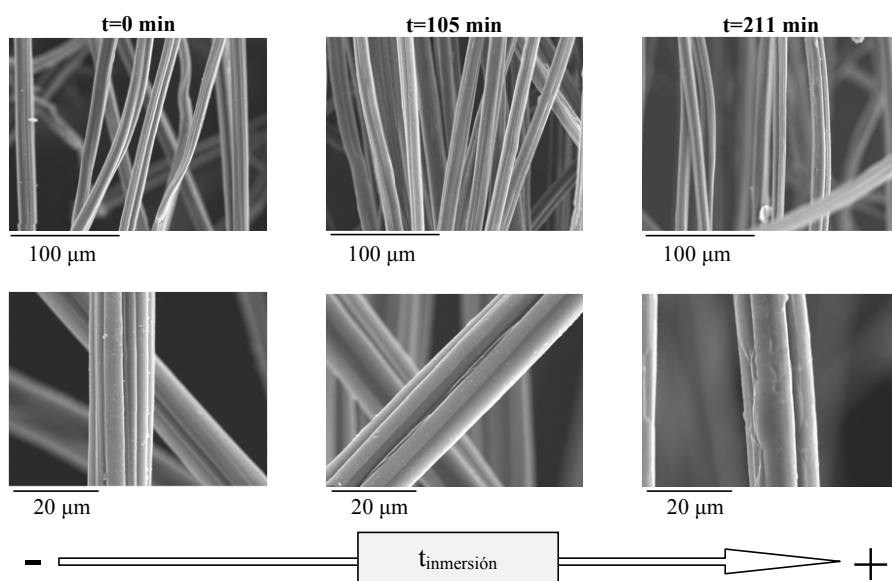


Figura 3.26. Imágenes SEM de las fibras celulósicas modificadas con un 2,5 % del silano APS y distintos tiempo de inmersión.

El aumento del tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones del silano APS favorece el recubrimiento en torno a las diferentes microfibrillas. Sin embargo, no hay presencia de acumulaciones de silano en esas condiciones.

A continuación se estudia la influencia de la concentración del silano APS sobre el aspecto de la película que forma alrededor de las fibras celulósicas. Para ello se selecciona el punto central de tiempo de inmersión del diseño de experimentos, 105 minutos, y se representan las fotografías de las fibras tratadas con distintas concentraciones a dos aumentos diferentes (Figura 3.27). En este caso el espesor de la

película de silano en torno a las fibras aumenta con la concentración del mismo, llegándose a formar acumulaciones indeseables de silano para la concentración de 4,6 %, es decir, hay exceso del silano APS sin unirse a las fibras.

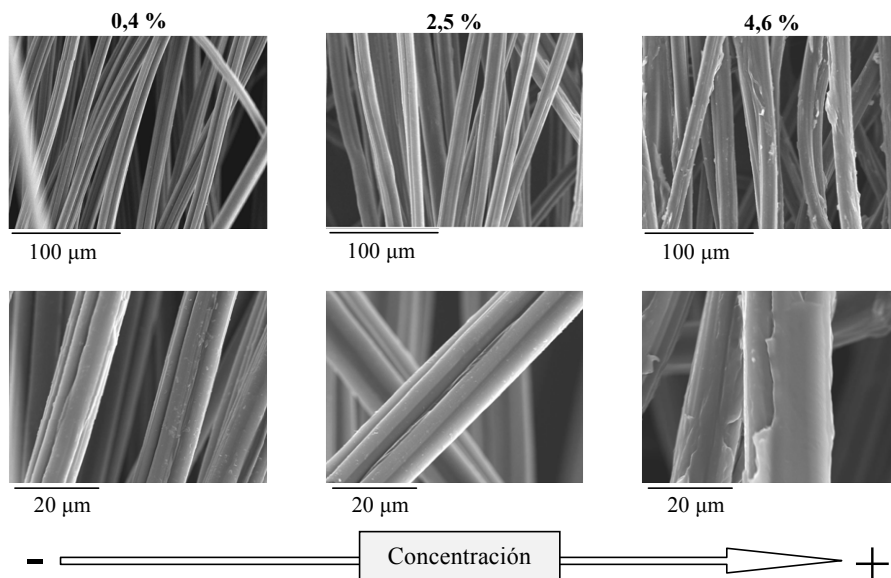


Figura 3.27. Imágenes SEM de las fibras celulósicas modificadas con el silano APS para un tiempo de inmersión de 105 min y distintas concentraciones de silano.

Comparando las fotografías de las Figuras 3.26 y 3.27 se puede deducir que la concentración de silano influye de forma más significativa que el tiempo de inmersión sobre la formación de la capa de silano en torno a las fibras celulósicas. Esta conclusión coincide con el peso de los efectos “c” (concentración de silano) y “t” (tiempo de inmersión) del diseño de experimentos aplicado al tratamiento de las fibras con el silano APS, donde la influencia de la concentración del mismo predomina sobre la del tiempo de inmersión.

La Figura 3.28 muestra la influencia del tiempo de inmersión en el caso de las fibras tratadas con el silano AAPS. De la misma forma que se realizó para el silano APS, se ha seleccionado el punto central de concentración de su diseño de experimentos, 1,7 %.

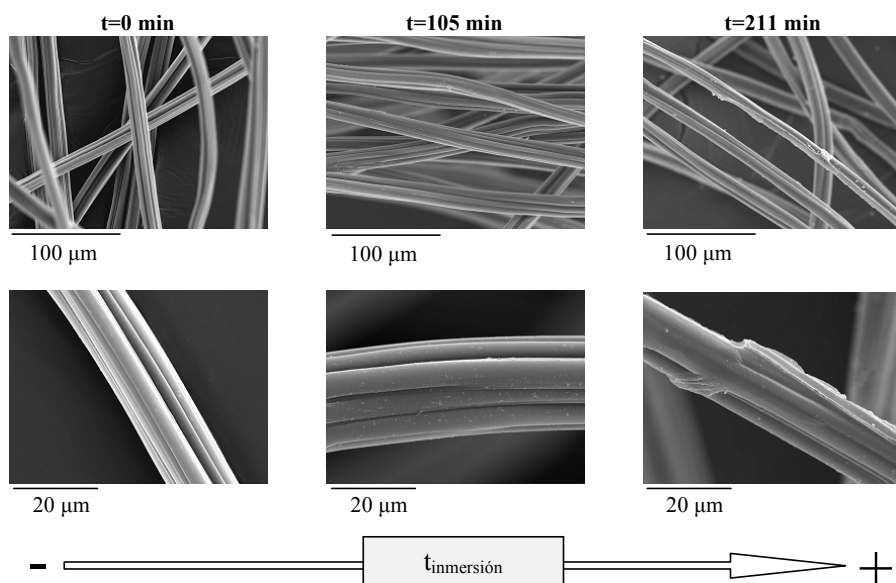


Figura 3.28. Imágenes SEM de las fibras celulósicas modificadas con un 1,7 % del silano AAPS y distintos tiempo de inmersión.

Se observa, de forma similar a los ensayos con el silano APS, que a medida que aumenta el tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones para una concentración dada (1,7 % en este caso) se aprecia con mayor claridad la película de silano en torno a las fibras. En este caso, sin embargo, se identifican acumulaciones de silano para un tiempo de inmersión de 211 min, lo que sugiere que para el silano AAPS el tiempo de inmersión de las fibras tiene mayor efecto sobre las propiedades finales de éstas que cuando se emplea el silano APS. Este hecho corrobora los resultados del diseño de experimentos al efecto, en el que la influencia del tiempo de inmersión prevalece en ciertos casos sobre la de la concentración del silano AAPS.

En cuanto a la concentración del silano AAPS, su influencia se muestra en la Figura 3.29, que recoge las fotografías de fibras tratadas con el silano citado a distintas concentraciones para un tiempo de inmersión de 105 min, punto central del diseño de experimentos.

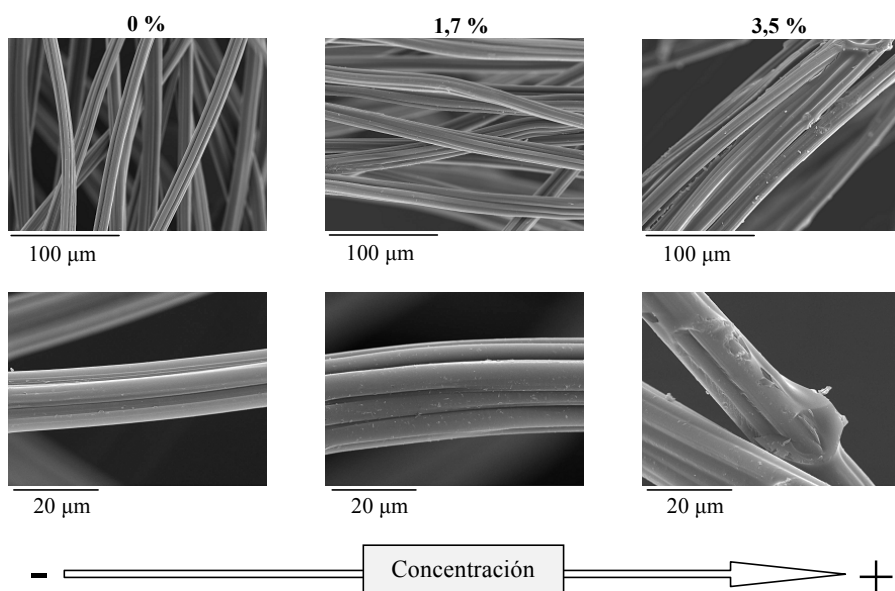


Figura 3.29. Imágenes SEM de las fibras celulósicas modificadas para un tiempo de inmersión de 105 minutos y distintas concentraciones del silano AAPS.

Al igual que ocurría con el silano APS, en la Figura 3.29 se aprecia el aumento de la película del silano AAPS en torno a las fibras con la concentración del mismo, observándose un exceso de silano para la mayor de las concentraciones estudiadas, en este caso de un 3,5 %.

La selección de la combinación de concentración de cada uno de los silanos estudiados y tiempo de inmersión, que se muestra en el epígrafe siguiente, debe realizarse teniendo en cuenta todas las respuestas estudiadas: absorbancias relativas $1565/897\text{ cm}^{-1}$ y $1120/897\text{ cm}^{-1}$ (FTIR), porcentaje de silicio de las fibras (EDS) y la morfología de las mismas (SEM).

3.3.3 Condiciones óptimas del tratamiento

La determinación de las condiciones óptimas del tratamiento de las fibras celulósicas con los silanos estudiados se ha efectuado atendiendo a una solución de compromiso entre los valores máximos de la absorbancia relativa $1565/897\text{ cm}^{-1}$ (FTIR) y del porcentaje de silicio (EDS), y los mínimos de la absorbancia relativa

1120/897 cm^{-1} (FTIR). Así pues, las condiciones más favorables para la modificación superficial de las fibras de celulosa con silanos son las siguientes:

Silano APS	Silano AAPS
Concentración = 2,2 % $t_{\text{inmersión}} = 120 \text{ min}$	Concentración = 1,5 % $t_{\text{inmersión}} = 100 \text{ min}$

En la Tabla 3.20 se recogen los valores experimentales de las respuestas cuantitativas del diseño experimental (absorbancias relativas 1565/897 y 1120/897 cm^{-1} y porcentaje de silicio de las fibras), obtenidos en las condiciones óptimas de modificación de las fibras para cada uno de los silanos estudiados, y los valores que predicen los modelos. Se muestran, además, los errores relativos existentes entre ambos valores.

Tabla 3.20. Valores experimentales y predichos de las condiciones óptimas de modificación de los tratamientos con los silanos APS y AAPS.

Respuesta	Silano APS			Silano AAPS		
	Experimental	Modelo	$^1\text{Error}_R$ (%)	Experimental	Modelo	$^1\text{Error}_R$ (%)
$A_{1565/897} (\text{cm}^{-1})$	1,189	1,181	0,721	1,116	1,133	1,197
$A_{1120/897} (\text{cm}^{-1})$	0,918	0,913	0,540	0,911	0,923	1,312
Si (%)	0,48	0,46	4,37	0,18	0,17	5,45

$^1\text{Error}_R$: Error relativo

La obtención de errores relativos entre los valores experimentales y los predichos por los modelos inferiores al 6 % en todos los casos da idea del buen ajuste de los datos experimentales a dichos modelos.

La Figura 3.30 muestra las fotografías SEM de las fibras de celulosa tratadas con los silanos APS y AAPS en las condiciones óptimas de modificación. Para la realización de las fotografías cercanas al margen derecho de la figura se ha prolongado el tiempo de exposición de las fibras al haz de electrones para ver con mayor claridad el tipo de rotura que provoca dicho haz sobre las fibras. En las fotografías situadas a la izquierda y centro de la figura apenas se puede apreciar la fina capa de silano que, según muestran las fracturas de la misma en las fotografías del margen derecho, existe en

torno a las fibras celulósicas modificadas con ambos silanos. Esto indica una excelente distribución del agente de acoplamiento sobre las fibras celulósicas.

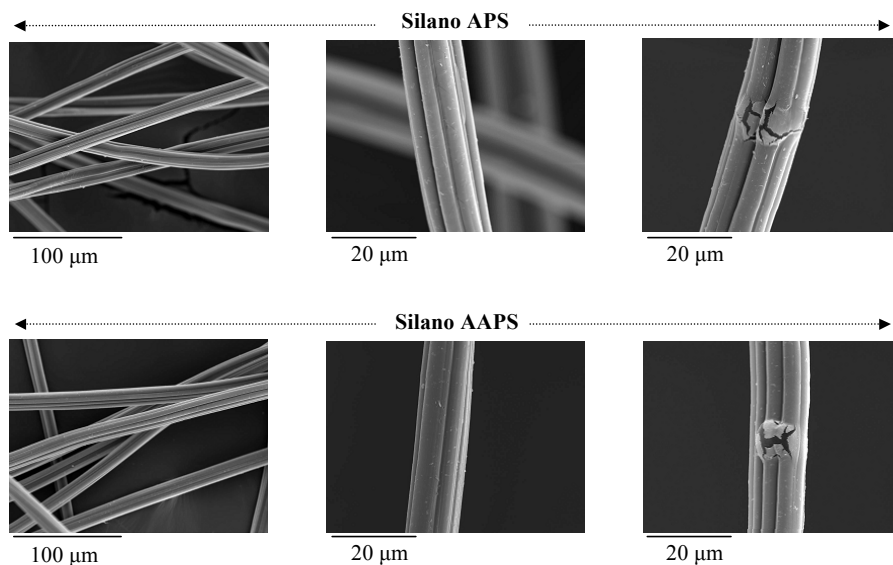


Figura 3.30. Imágenes SEM de las fibras celulósicas tratadas con los silanos APS y AAPS en las condiciones óptimas.

Por último se muestra el espectro obtenido mediante ^{29}Si RMN de las fibras modificadas con el silano AAPS en las condiciones óptimas y se compara con los correspondientes a las fibras tratadas con el mismo silano a diferentes concentraciones (Figura 3.31). Se ha preferido ensayar una muestra tratada con AAPS, en lugar de otra modificada con APS, por estar el silano seleccionado apenas estudiado en bibliografía a este respecto.

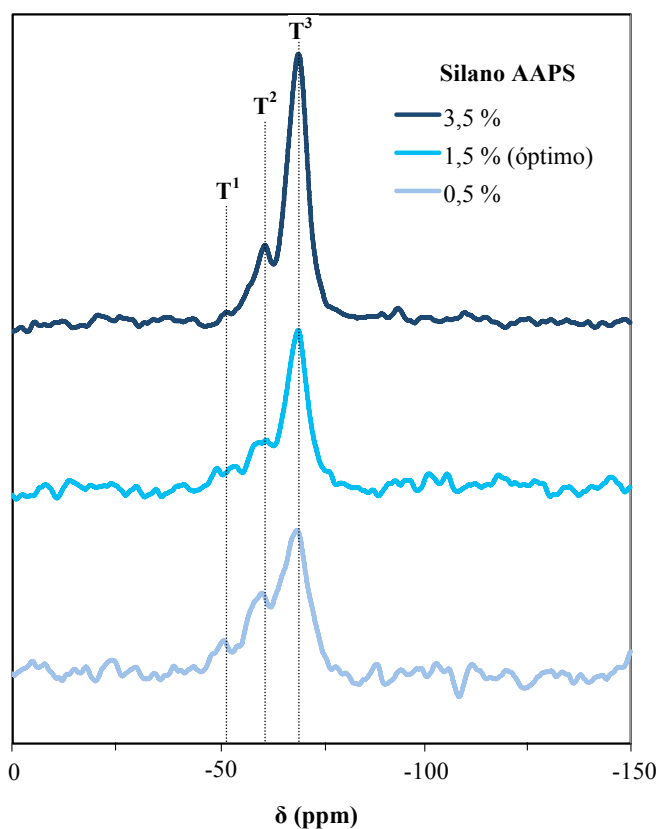


Figura 3.31. Evolución del espectro ^{29}Si RMN para fibras modificadas con distintas concentraciones de silano AAPS.

El cambio en la forma del espectro ^{29}Si RMN de la fibra con la concentración de silano puede relacionarse con el tamaño de las cadenas poliméricas. De este modo, se aprecia que la cantidad de estructuras de cadena corta (T^1) se reduce ligeramente al pasar de una concentración de silano de 0,5 a 1,5 %, y desaparece prácticamente su señal ($\delta \sim -50$ ppm) a la concentración de 3,5 %. Para esta última concentración, en contraposición, predominan las estructuras de cadena larga (T^3). Puesto que el aumento del tamaño de las cadenas poliméricas supone un impedimento estérico entre los silanos y la celulosa (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999b), vuelven a ponerse de manifiesto las buenas propiedades de la concentración seleccionada como óptima, 1,5 % de silano AAPS, que presenta buena proporción de cadenas poliméricas cortas (T^1 y T^2).

3.4 Comparación de los tratamientos de modificación de las fibras celulósicas

Una vez estudiados los tratamientos de mercerización y el empleo de silanos, pueden compararse los efectos que dichas modificaciones producen sobre las propiedades de las fibras celulósicas.

El tratamiento con NaOH o mercerización produce el hinchamiento de las fibras y microfibrillas, el incremento de la región amorfa de las mismas y la mejora de su estabilidad térmica. La modificación de las fibras con silanos origina, por su parte, la formación de una película de silano sobre las fibras, que actuará como agente de acoplamiento con la matriz fenólica. En la Figura 3.32 se pueden comprobar los cambios en la morfología de las fibras tras las modificaciones comentadas. Destaca el hinchamiento de las fibras y microfibrillas tras el tratamiento de mercerización y la formación de una fina capa de silano alrededor de las fibras tras la modificación de las mismas con dicho agente de acoplamiento.

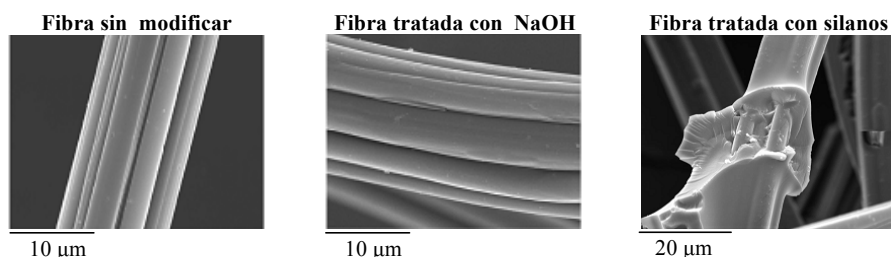


Figura 3.32. Imágenes SEM de las fibras de viscosa antes y después de los tratamientos de mercerización y con silanos.

En la Tabla 3.21 se resumen los tratamientos que se aplicarán a las fibras celulósicas que se incorporen como refuerzo a la matriz fenólica. Se incluyen, tanto las condiciones óptimas obtenidas para las modificaciones con NaOH y silanos, como las combinaciones de estos tratamientos, ya que dichas combinaciones podrían suponer mejoras respecto a los tratamientos por separado de las fibras (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999a; Sreekala *et al.*, 2000; Pickering *et al.*, 2003; Herrera-Franco y Valadez-González, 2005; Maya *et al.*, 2008).

Tabla 3.21. Condiciones de los tratamientos de modificación de las fibras destinadas a reforzar las matrices fenólicas.

Tratamiento	Condiciones
Mercerización	1 % NaOH, 120 min
	5 % NaOH, 120 min
Silanos	2,2 % silano APS, 120 min
	1,5 % silano AAPS, 100 min
Combinación	1 % NaOH, 120 min + 2,2 % silano APS, 120 min
	1 % NaOH, 120 min + 1,5 % silano AAPS, 100 min
	5 % NaOH, 120 min + 2,2 % silano APS, 120 min
	5 % NaOH, 120 min + 1,5 % silano AAPS, 100 min

En los tratamientos combinados, las fibras hinchadas y con superficie rugosa tras el tratamiento de mercerización tendrán un área de contacto con los silanos superior al que poseen las fibras celulósicas sin tratar con NaOH y así, previsiblemente, llevarán a una modificación más eficaz. Además, el tratamiento con hidróxido sódico puede conducir a la eliminación de ceras, hemicelulosa y lignina de las fibras (en este caso serían las ceras exclusivamente, debido a la ausencia de hemicelulosa y lignina en las fibras de viscosa), lo que podría facilitar el contacto entre el silano y la fibra en el tratamiento posterior (Valadez-Gonzalez *et al.*, 1999b).

4 CURADO DE LA MATRIZ FENÓLICA

4 CURADO DE LA MATRIZ FENÓLICA

En el presente capítulo se determinan las condiciones óptimas de la formulación de la matriz fenólica que se empleará, en el capítulo 5, como matriz de los materiales compuestos reforzados con fibras de viscosa sin modificar y modificadas. En primer lugar, se selecciona la resina fenólica de entre una serie de resinas comerciales que, tras la adición de un endurecedor, constituirá la matriz a emplear en los materiales compuestos de este trabajo. En segundo lugar, se aborda el curado de dicha matriz (resina fenólica + endurecedor) determinando los niveles de operación óptimos de las variables que influyen sobre el proceso, que son la temperatura (T) y el tiempo de curado (t). El capítulo termina con la etapa de eliminación de agua de la matriz fenólica curada (secado), cuyas propiedades se podrían resentir por su presencia.

Se trata, en general, de establecer las condiciones óptimas del curado de la matriz fenólica atendiendo a sus propiedades mecánicas. El objetivo es obtener un modelo matemático que permita predecir dichas propiedades en función del nivel de operación de las variables del proceso. Para ello, se ha recurrido a una metodología basada en el diseño factorial de experimentos y el análisis estadístico de los datos resultantes. En el

caso de la etapa de secado se recurre a la realización de unos ensayos con las muestras curadas en estufa de vacío.

4.1 Planteamiento experimental

Para la selección de la resina fenólica que se utilizará, tras la mezcla con el endurecedor, como matriz de los materiales compuestos, se realizan ensayos de mojabilidad (mediante un medidor de ángulo de contacto) entre tres resinas fenólicas comerciales suministradas por Momentive Specialty Chemicals (antigua Hexion) y las fibras celulósicas que serán incorporadas como refuerzo (en el capítulo 5).

Una vez seleccionada la resina fenólica se elige el endurecedor más adecuado para la misma y se estudian las condiciones de temperatura y tiempo de curado de la mezcla de resina y endurecedor (matriz) que dan lugar a sus mejores propiedades mecánicas. La metodología empleada para tal fin, descrita en el epígrafe 3.1.1, se basa en un diseño factorial de experimentos 2^2 más 3 puntos centrales y 4 puntos estrella. En la Tabla 4.1 se muestran los niveles de operación de las variables independientes seleccionadas. Los intervalos de estudio se han establecido atendiendo, bien a las recomendaciones de Momentive Specialty Chemicals, bien a la bibliografía. El límite superior de temperatura (90 °C) es suficiente para evitar los problemas inherentes a las muestras con un elevado contenido en humedad, que da lugar a la formación de burbujas, con la consiguiente reducción de su homogeneidad.

Tabla 4.1. Variables y niveles de operación estudiados en el diseño de experimentos de la formulación de la matriz fenólica.

VARIABLES	NIVEL (-)	NIVEL (+)
Temperatura (°C)	50	90
Tiempo (h)	1	4

La Tabla 4.2 muestra la matriz del diseño factorial de experimentos planteado para la formulación y el curado de la mezcla de resina fenólica y endurecedor. Se emplea el programa “STATGRAPHICS Centurion XV” para realizar el análisis de varianza del diseño de experimentos. Las respuestas analizadas se centran en las siguientes propiedades de las matrices fenólicas curadas: tensión y deformación máxima, módulo

de elasticidad y densidad de energía de deformación (SED), obtenidas mediante ensayos de tracción y flexión. Asimismo, se estudian los cambios morfológicos de los materiales empleando la técnica de SEM.

Tabla 4.2. Diseño de experimentos del estudio del curado de la matriz fenólica.

nº Exp.	T (°C)	t (h)
1	50	1
2	70	2,5
3	90	1
4	70	0,4
5	70	2,5
6	50	4
7	70	2,5
8	70	4,6
9	41,7	2,5
10	90	4
11	98,3	2,5

Tras seleccionar las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de curado de la matriz fenólica mediante el diseño de experimentos al efecto, se estudia la influencia del secado de dicha matriz sobre sus propiedades mecánicas. Para ello se repiten algunos de los ensayos del diseño de experimentos, esta vez secando a vacío la matriz fenólica tras su curado. En la Tabla 4.3 se muestran los experimentos realizados para el estudio del secado de la matriz, que han sido seleccionados cubriendo los intervalos de temperatura y tiempo de curado estudiados.

Tabla 4.3. Experimentos realizados para el estudio del secado de la matriz fenólica curada.

nº Exp.	T (°C)	t (h)
1	50	1
2	50	4
3	70	2,5
4	90	1
5	90	4

4.2 Materiales

La empresa Momentive Specialty Chemicals suministró tres resinas fenólicas que podían ser buenas candidatas como matriz de los materiales compuestos. En la Tabla 4.4 se recogen sus especificaciones.

Tabla 4.4. Especificaciones de las resinas fenólicas empleadas.

PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	RESINA FENÓLICA		
	*PF en disolución orgánica	*PF en disolución acuosa	**PU fenólico
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	1,09-1,1	1,217-1,233	1,178-1,202
Extracto seco a 135 °C (%)	-	46-50	63-66,5
Fenol libre (%)	0-5	<1	0-5
Índice de refracción a 25 °C	-	1,47-1,48	-
pH a 20 °C	-	11,7-13	8-9,4
Solubilidad en agua (g/g)	0	100	100
Viscosidad a 25 °C (cPs)	90-110	0-200	70-100

*PF: Fenol-formaldehído

**PU: Poliuretano

Cada endurecedor ensayado corresponde a un tipo de resina fenólica. Así pues, se han probado tantos endurecedores como resinas estudiadas. En la Tabla 4.5 se recogen las especificaciones de los endurecedores recomendados por la empresa Momentive Specialty Chemicals para cada una de las resinas fenólicas ensayadas.

Tabla 4.5. Especificaciones de los endurecedores disponibles.

PROPIEDAD O CARACTERÍSTICA	ENDURECEDOR		
	Aminico (Sigmaset 8910)	Éster orgánico (ACE-1035)	Ácido (Momentive C-4)
Resina a la que endurece	PF en disolución orgánica	PF en disolución acuosa	PU fenólico
Densidad a 20 °C (g/cm ³)	0,89-0,91	1,15-1,169	1,425-1,435
Índice de refracción a 25 °C	1,509-1,519	1,435-1,445	-

4.3 Procedimiento de operación

A continuación se describe el procedimiento de operación seguido en la formulación y curado de la matriz fenólica. Se explica, además, la preparación de las probetas para la realización de los ensayos mecánicos.

4.3.1 Formulación y curado de la matriz fenólica

La formulación de la matriz se lleva a cabo mediante la mezcla de la resina fenólica tipo resol seleccionada y el endurecedor más adecuado para la misma. En la Figura 4.1 se muestra un esquema del procedimiento de preparación de la matriz fenólica. El mezclado de los reactivos (resina y endurecedor) se realiza con ayuda de un agitador mecánico de paletas (Heidolph, RZR 2021) a 800 rpm durante 2 min. Transcurrido este tiempo, la mezcla se vierte en un molde consistente en dos placas rectangulares y un marco, todo de acero, que tras su unión mediante unas mordazas, forman una cavidad de dimensiones 160 x 110 x 6 mm. Las placas se recubren con una fina capa de ácido oleico que actúa como desmoldeante, evitando que el material curado quede adherido al acero (Susheel y Kaith, 2008). El curado de la matriz se lleva a cabo introduciendo el molde que la contiene, en posición vertical, en una estufa con circulación forzada de aire (Selecta, Digitronic, J.P.).

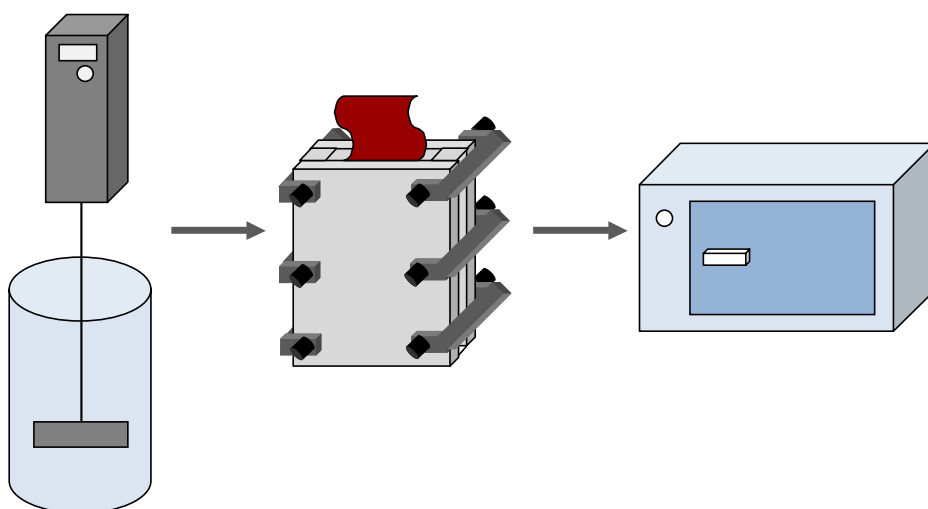


Figura 4.1. Esquema de preparación de la matriz de los materiales compuestos.

4.3.2 Preparación de las probetas para los diferentes ensayos

Tras desmoldear el material se procede al corte y al pulido de las probetas para los ensayos mecánicos y las barras para los ensayos de SEM. Estas mismas probetas también se preparan para las muestras secadas, proceso que se lleva a cabo en una estufa de vacío (Raypa[®], Vacuterm) a 70 °C hasta la obtención de pesada constante.

4.3.2.1 Corte de las probetas

El corte de las probetas se realiza con una cortadora de control numérico (fresadora), modelo ICP 3020 de la marca Galdabini (Figura 4.2a). Dicha cortadora está conectada a un ordenador en el que se ha introducido previamente el diseño de la probeta a cortar empleando el software ISYCAM 3.0. El control de la posición de la fresa que lleva a cabo el corte del material se realiza mediante el programa REMOTE. Se han realizado tres tipos de probetas: del tipo “hueso de perro” para los ensayos de tracción, rectangulares para los ensayos de flexión y barras de espesor reducido para la observación de los materiales mediante SEM. En la Figura 4.2b se muestra un detalle del corte de las mismas.

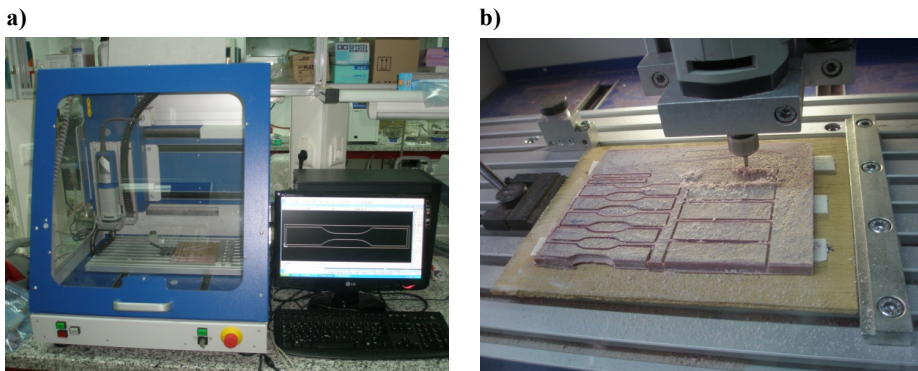


Figura 4.2. a) Cortadora de control numérico Galdabini y b) detalle del corte de las probetas.

4.3.2.2 Pulido de las probetas

Una vez se obtienen las probetas se procede al pulido de las mismas mediante una pulidora modelo Metoserv 3000 de la marca Buheler (Figura 4.3). La importancia de este paso radica tanto en la eliminación de rebabas y del ácido oleico empleado como desmoldeante en la fabricación de los materiales, como en la reducción del espesor de las muestras desde aproximadamente los 6 mm (espesor del marco de acero empleado en la fabricación) hasta los 3,2 mm (espesor de las probetas que requieren las normas de tracción y flexión empleadas). Este procedimiento de reducción del espesor de las muestras mediante pulido ha sido empleado por diferentes autores (Trindade *et al.*, 2005; Megiatto *et al.*, 2008).

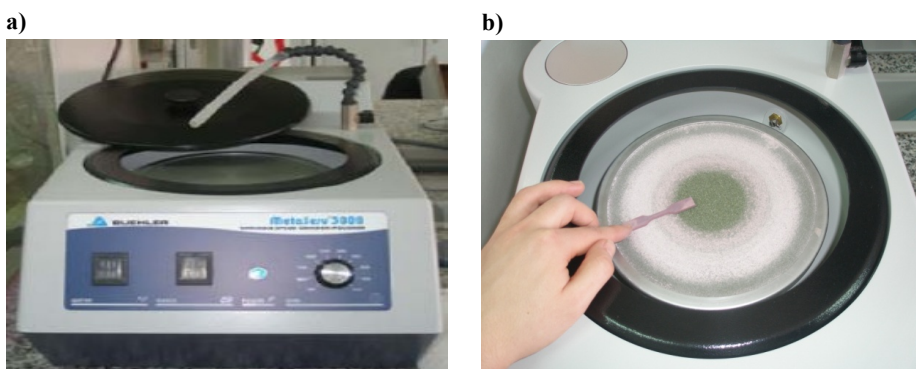


Figura 4.3. a) Pulidora Buheler y b) detalle del pulido de una probeta.

La Figura 4.4 muestra el resultado final tras el corte y pulido de cada uno de los tipos de probetas realizadas, que ordenadas de izquierda a derecha son: probeta para ensayos mecánicos de tracción, probeta para ensayos de flexión y barra para observación por SEM.

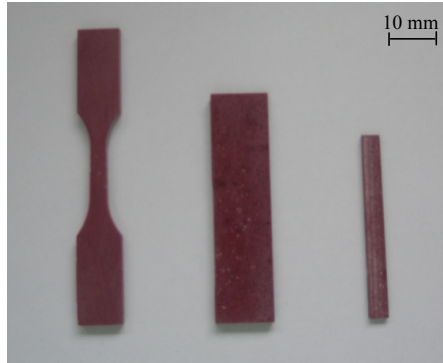


Figura 4.4. Tipos de probetas cortadas a partir de las “planchas” de la matriz fenólica.

4.4 Selección de las condiciones óptimas de curado

En este apartado se recogen, en primer lugar, los resultados obtenidos en la selección de la resina fenólica y el endurecedor a emplear en la formulación de la matriz fenólica de los materiales compuestos. En segundo lugar se incluyen los resultados del estudio del curado de dicha matriz. Tras ello se aborda el secado de los materiales y se discuten los resultados. Finalmente, se seleccionan las condiciones óptimas de la preparación de la matriz fenólica en sus diferentes etapas: mezcla resina/endurecedor, curado y secado.

4.4.1 Selección de la matriz fenólica

La selección de la resina fenólica que constituirá, junto con el endurecedor, la matriz de los materiales compuestos se realiza atendiendo a los ángulos de contacto formados entre la fibra celulósica a incorporar como refuerzo y las tres resinas estudiadas. La Figura 4.5 muestra la evolución del ángulo de contacto con el tiempo entre cada una de las resinas fenólicas comerciales probadas y la fibra celulósica sin modificar.

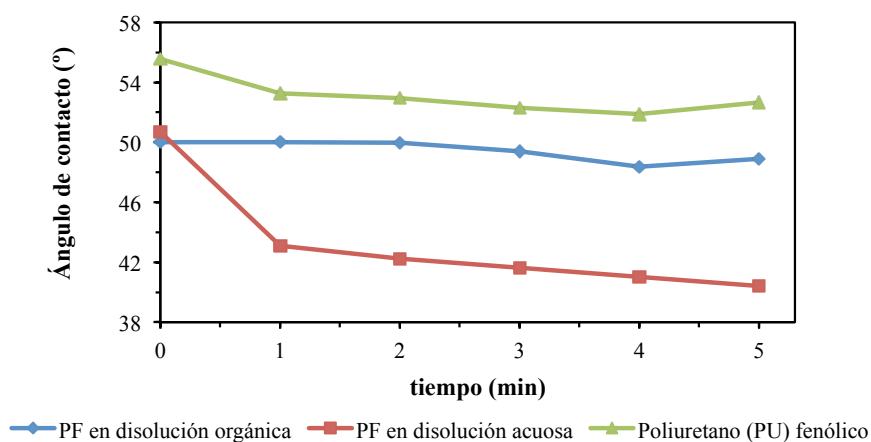


Figura 4.5. Evolución del ángulo de contacto fibra-resina con el tiempo.

Se observa que para el origen de tiempos del experimento los ángulos de contacto entre las tres resinas y la fibra celulósica son próximos entre sí, obteniéndose valores comprendidos entre 50 y 55 °. Este valor inicial permanece más o menos constante durante todo el experimento en los casos de la resina fenólica en disolución orgánica y el poliuretano fenólico. En el caso de la resina fenólica en disolución acuosa se reduce su ángulo de contacto hasta los 43-40 ° transcurrido tan sólo 1 min. Se puede afirmar, por tanto, que esta resina fenólica es adsorbida de modo más eficaz por la fibra celulósica que las otras dos resinas estudiadas, presentando asimismo, mejores propiedades de mojabilidad y humectación de dicha fibra.

El endurecedor recomendado por la empresa Momentive Specialty Chemicals para la resina seleccionada es el de tipo éster orgánico ACE-1035 en un porcentaje del 20 % en masa respecto a la resina (sus especificaciones pueden verse en la Tabla 4.5). Dicho porcentaje, que fue fijado atendiendo a las indicaciones de Momentive, permite un tiempo de manejabilidad de la mezcla (resina y endurecedor) de unos 5 min. De este modo, se seleccionan la resina fenólica en disolución acuosa y un 20 % del endurecedor de tipo éster como componentes de la matriz cuyo curado y secado se estudian a continuación.

4.4.2 Estudio del curado de la matriz fenólica

En este apartado se incluyen los resultados del diseño de experimentos realizado para el estudio del curado de la matriz fenólica (resina + endurecedor). Se analiza cada una de las respuestas estudiadas con los datos de los ensayos mecánicos de tracción y flexión, y se siguen los cambios morfológicos del material durante el proceso mediante SEM. Tras la validación de los modelos obtenidos para las distintas respuestas se obtienen, finalmente, las condiciones óptimas de curado de la matriz fenólica.

En la Tabla 4.6 se recogen los valores obtenidos para cada una de las respuestas cuantitativas estudiadas en el diseño de experimentos, que son el resultado de los ensayos mecánicos de tracción y flexión. Dichas respuestas son la tensión máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), la deformación máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$), el módulo de elasticidad (E) y la densidad de energía de deformación (SED). Adicionalmente se estudia una última respuesta, que consiste en la observación de las fotografías SEM de las muestras ensayadas.

Tabla 4.6. Resultados de los ensayos mecánicos de tracción y flexión de la matriz fenólica curada.

n°	T (°C)	t (h)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)		$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)		E (MPa)		SED ($\text{J} \cdot 10^{-5} / \text{m}^3$)	
			T	F	T	F	T	F	T	F
1	50	1	7,31	11,78	5,57	5,86	232,83	212,17	2,43	3,94
2	70	2,5	8,54	12,82	4,21	4,41	290,90	246,56	2,14	3,06
3	90	1	8,22	12,03	3,81	3,84	294,86	273,62	1,82	2,65
4	70	0,4	7,17	11,58	4,53	5,69	240,36	221,34	1,98	3,66
5	70	2,5	8,40	12,54	4,28	4,60	300,94	249,29	2,12	3,05
6	50	4	7,82	11,28	5,12	5,10	241,17	211,32	2,47	3,41
7	70	2,5	8,41	12,70	4,39	4,74	289,29	236,91	2,16	3,24
8	70	4,6	8,15	12,74	3,77	4,66	286,75	278,31	1,82	2,93
9	41,7	2,5	7,24	11,72	5,44	5,81	231,30	211,23	2,56	3,87
10	90	4	7,88	13,57	2,91	3,76	309,05	320,85	1,25	1,78
11	98,3	2,5	8,16	13,84	2,85	3,62	332,13	317,85	1,26	2,42

T: Tracción y F: flexión

La Figura 4.6 muestra una fotografía del polvo que se obtiene al pulir cada una de las muestras ensayadas. Se numeran de acuerdo con el diseño de experimentos realizado. Las diferentes intensidades de color observadas dan una idea del grado de curado de los distintos materiales, que van desde el rosa oscuro para las muestras

curadas a bajas temperaturas y/o reducidos tiempos (50 °C y 1 h ó 70 °C y 0,4 h), hasta el rosa palo correspondiente a muestras curadas a altas temperaturas y/o largos tiempos (70 °C y 4,6 h ó 90 °C y 4 h).



Figura 4.6. Tonalidades obtenidas para las muestras curadas en diferentes condiciones.

4.4.2.1 Tensión máxima

La tensión máxima a la que puede exponerse la matriz fenólica en ensayos de tracción y flexión es una de las principales respuestas a analizar, ya que define el límite de aplicación de dicho material. En la Tabla 4.7 se recogen los efectos de las variables independientes (temperatura, “T”, y tiempo de curado de la matriz fenólica, “t”) sobre la tensión máxima del material tras los ensayos mecánicos de tracción y flexión. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 4.7. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre la tensión máxima de la matriz fenólica en los ensayos de tracción y flexión.

Efecto	Valor \pm error	
	Tracción	Flexión
T	$0,568 \pm 0,055$	$1,385 \pm 0,099$
t	$0,389 \pm 0,055$	$0,670 \pm 0,099$
T ²	$-0,686 \pm 0,066$	$-0,059 \pm 0,118$
Tt	$-0,425 \pm 0,078$	$1,020 \pm 0,140$
t ²	$-0,726 \pm 0,066$	$-0,679 \pm 0,118$
Media	$8,450 \pm 0,045$	$12,687 \pm 0,081$

En la Tabla 4.8 se muestra el análisis de varianza de los efectos anteriores, destacándose en rojo los valores de la distribución *F* y de la probabilidad *P* asociados a

efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$, para un margen de confianza del 95 % y unos grados de libertad de 2 y 1).

Tabla 4.8. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre la tensión máxima de la matriz fenólica en los ensayos de tracción y flexión.

Ensayo	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
Tracción	T	0,645	0,645	1	105,69	0,0093
	t	0,303	0,303	1	49,61	0,0196
	T ²	0,665	0,665	1	108,99	0,0091
	Tt	0,181	0,181	1	29,61	0,0322
	t ²	0,745	0,745	1	122,07	0,0081
	Falta de ajuste	0,231	0,077	3	12,62	0,0743
	Error puro	0,012	0,006	2	-	-
	Total	2,461	-	10	-	-
Flexión	T	3,834	3,834	1	194,28	0,0051
	t	0,898	0,898	1	45,51	0,0213
	T ²	0,005	0,005	1	0,25	0,6664
	Tt	1,040	1,040	1	52,72	0,0184
	t ²	0,651	0,651	1	33	0,029
	Falta de ajuste	0,257	0,086	3	4,35	0,1927
	Error puro	0,039	0,020	2	-	-
	Total	6,751	-	10	-	-

Se puede observar que en el caso de la tensión máxima en los ensayos de tracción del material todos los efectos son significativos, mientras que en los correspondientes a ensayos de flexión uno de ellos no es significativo (T²). En la Tabla 4.9 se recoge el nuevo análisis de varianza tras eliminar este efecto no significativo en los ensayos de flexión.

Tabla 4.9. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre la tensión máxima de la matriz fenólica en los ensayos mecánicos de flexión.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
T	3,834	3,834	1	194,28	0,0051
t	0,898	0,898	1	45,51	0,0213
Tt	1,040	1,040	1	52,72	0,0184
t ²	0,677	0,677	1	34,3	0,0279
Falta de ajuste	0,262	0,066	4	3,32	0,2445
Error puro	0,039	0,020	2	-	-
Total	6,751	-	10	-	-

A continuación se muestran los modelos que resultan del ajuste de los resultados experimentales de la tensión máxima del material en ensayos mecánicos de tracción y flexión, mediante regresión múltiple, a una función cuadrática con los términos correspondientes a los efectos significativos. Se incluyen, además, el coeficiente de correlación R^2 , el error estándar y el error medio absoluto.

Ensayos de tracción

$$\sigma_{\max} \text{ (MPa)} = 0,680712 + 0,151996 \cdot T + 1,43244 \cdot t - 0,000857811 \cdot T^2 - 0,00708333 \cdot T \cdot t - 0,161389 \cdot t^2$$

$$R^2 = 90,12 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,078$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,122$$

Ensayos de flexión

$$\sigma_{\max} \text{ (MPa)} = 11,7333 - 0,00788669 \cdot T - 0,231332 \cdot t + 0,017 \cdot T \cdot t - 0,147059 \cdot t^2$$

$$R^2 = 95,53 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,140$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,140$$

En la Figura 4.7 se puede comprobar la validez de los modelos. Para ello, se representan los valores experimentales de la tensión máxima del material frente a los predichos por los modelos de los ensayos de tracción y flexión. Todos los puntos se acercan a la diagonal (error cero), lo que indica una buena concordancia entre los valores experimentales y los predichos por los modelos.

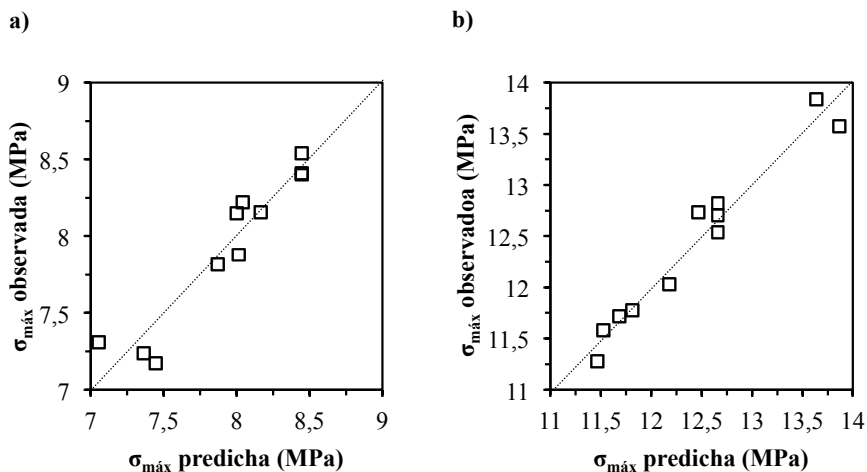


Figura 4.7. Valores experimentales frente a los predichos por los modelos de la tensión máxima de la matriz fenólica. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

La Figura 4.8 muestra los mapas de contorno de la tensión máxima del material en los ensayos de tracción y flexión, representando cada línea las combinaciones entre la temperatura y el tiempo de curado del material que dan lugar a un valor determinado de su tensión máxima.

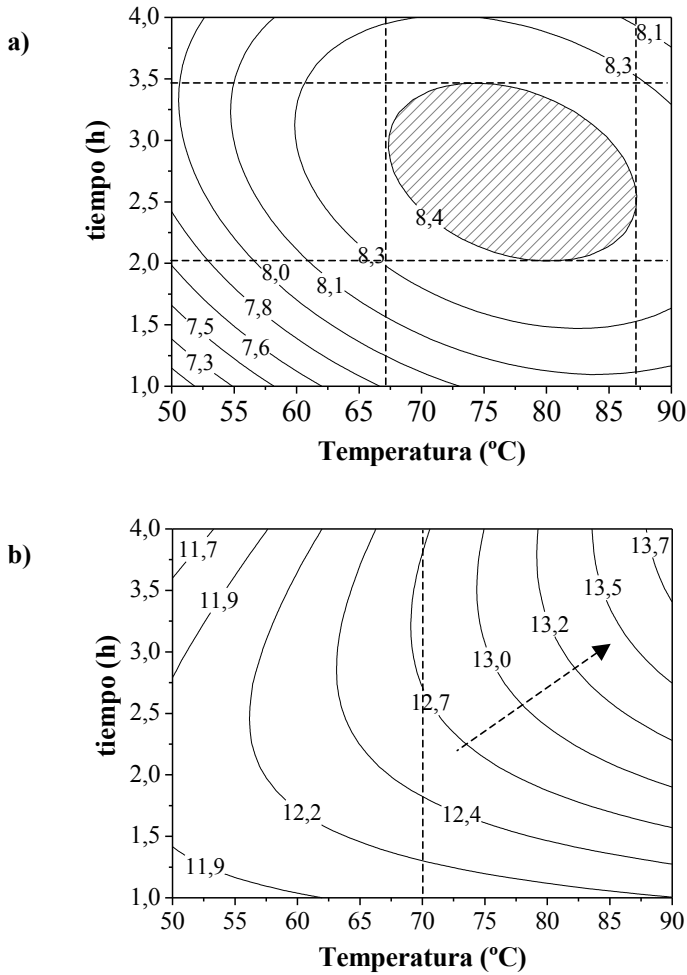


Figura 4.8. Mapa de contornos de la tensión máxima (MPa) de la matriz fenólica. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

El mapa de contornos de la tensión máxima del material en los ensayos de tracción (Figura 4.8a) presenta un máximo en los intervalos de temperatura y tiempo de curado estudiados. Dicho valor máximo (8,4 MPa), sombreado en la figura, se puede obtener con diferentes combinaciones de temperaturas (67,5-87,5 °C) y tiempos de curado (2-3,5 h). La tensión máxima del material se reduce por encima de los 87,5 °C (probablemente cerca del punto de ebullición del agua) y las 3,5 h de tiempo de curado debido a la formación de oquedades (burbujas) en el material durante el proceso de curado (Milanese *et al.*, 2011). Este comportamiento se ratifica mediante la observación

de las fotografías de SEM de los materiales, las cuales se mostrarán en el epígrafe 4.4.2.5.

Otros autores (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002; Milanese *et al.*, 2011) han encontrado valores de la tensión máxima de diferentes matrices fenólicas en el intervalo 4,9-10 MPa, valores que guardan concordancia con los encontrados en este trabajo, entre 7,3 y 8,4 MPa.

La tensión máxima del material en los ensayos de flexión, por su parte, aumenta con su temperatura de curado para cualquiera de los tiempos estudiados (Figura 4.8b). Para una misma temperatura, la tensión máxima aumenta con el tiempo de curado hasta un valor, distinto para cada temperatura, a partir del cual permanece constante con el tiempo e incluso se reduce. De este modo, por ejemplo, a una temperatura de 70 °C, al ir aumentando el tiempo de curado hasta las 2,5 h, se incrementa la tensión máxima del material hasta un valor de 12,7 MPa. A partir de ese tiempo, la tensión máxima del material se mantiene aproximadamente constante (línea discontinua en la figura). Los valores de la tensión máxima de la matriz fenólica en los ensayos de flexión varían entre 11,9 y 13,7 MPa en los intervalos de temperaturas y tiempos de curado estudiados, cifras en concordancia con los valores bibliográficos de matrices fenólicas similares, en torno a los 10 MPa (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002).

4.4.2.2 Deformación máxima

La importancia del estudio de la deformación máxima de los materiales compuestos radica en que dichos materiales han de soportar una cierta deformación, sin fracturarse, en la mayor parte de sus aplicaciones. Según aumenta la deformación máxima que alcanzan los materiales antes de su rotura, su comportamiento varía de frágil a dúctil. En la Tabla 4.10 se muestran los efectos de las variables independientes del proceso de curado de las muestras sobre su deformación máxima. Se estiman los efectos principales, los de segundo orden y las interacciones.

Tabla 4.10. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre la deformación máxima del material en los ensayos de tracción y flexión.

Efecto	Valor \pm error	
	Tracción	Flexión
T	-1,907 \pm 0,064	-1,614 \pm 0,117
t	-0,605 \pm 0,064	-0,574 \pm 0,117
T ²	-0,046 \pm 0,076	-0,021 \pm 0,139
Tt	-0,227 \pm 0,091	0,340 \pm 0,166
t ²	-0,041 \pm 0,076	0,439 \pm 0,139
Media	4,293 \pm 0,052	4,583 \pm 0,096

En la Tabla 4.11 se recoge el análisis de varianza de los efectos mencionados. Se destacan en rojo los valores de la distribución F y de la probabilidad P asociados a efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$).

Tabla 4.11. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre la deformación máxima del material en los ensayos de tracción y flexión.

Ensayo	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
Tracción	T	7,276	7,276	1	883,76	0,0011
	t	0,733	0,733	1	89,03	0,011
	T ²	0,003	0,003	1	0,37	0,6064
	Tt	0,051	0,051	1	6,24	0,1298
	t ²	0,002	0,002	1	0,29	0,6433
	Falta de ajuste	0,104	0,035	3	4,22	0,1976
	Error puro	0,016	0,008	2	-	-
	Total	8,185	-	10	-	-
Flexión	T	5,212	5,212	1	189,98	0,0052
	t	0,659	0,659	1	24,03	0,0392
	T ²	0,001	0,001	1	0,02	0,8949
	Tt	0,116	0,116	1	4,21	0,1765
	t ²	0,272	0,272	1	9,93	0,0877
	Falta de ajuste	0,242	0,081	3	2,94	0,2638
	Error puro	0,055	0,027	2		
	Total	6,591		10		

En la Tabla 4.12 se exponen los análisis de varianza de los modelos, una vez se han excluido los efectos no significativos (T², Tt y t² en ambos casos) para cada uno de los dos tipos de ensayos mecánicos llevados a cabo con el material.

Tabla 4.12. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre la deformación máxima del material en los ensayos de tracción y flexión.

Ensayo	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
Tracción	T	7,276	7,276	1	883,76	0,0011
	t	0,733	0,733	1	89,03	0,011
	Falta de ajuste	0,160	0,027	6	3,23	0,255
	Error puro	0,016	0,008	2	-	-
	Total	8,185	-	10	-	-
Flexión	T	5,212	5,212	1	189,98	0,0052
	t	0,659	0,659	1	24,03	0,0392
	Falta de ajuste	0,665	0,111	6	4,04	0,2117
	Error puro	0,055	0,027	2	-	-
	Total	6,591	-	10	-	-

A continuación se muestran los modelos obtenidos tras el ajuste de los resultados experimentales a funciones cuadráticas, los coeficientes de correlación R^2 , los errores estándar y los errores medios absolutos.

Ensayos de tracción

$$\varepsilon_{\max} (\%) = 8,10394 - 0,0476847 \cdot T - 0,201796 \cdot t$$

$$R^2 = 97,85 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,091$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,110$$

Ensayos de flexión

$$\varepsilon_{\max} (\%) = 8,03891 - 0,040357 \cdot T - 0,191387 \cdot t$$

$$R^2 = 89,08 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,166$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,192$$

En la Figura 4.9 se puede comprobar la validez de los modelos. Para ello, se representan los valores experimentales de la deformación máxima del material frente a los predichos por los modelos de los ensayos mecánicos de tracción y flexión. Todos los puntos se acercan a la diagonal (error cero), lo que indica de nuevo una buena concordancia entre los valores experimentales y los predichos por los modelos.

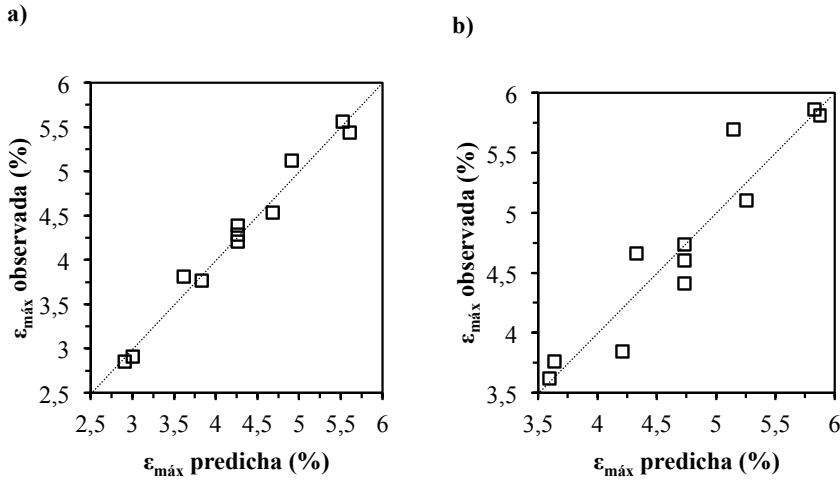


Figura 4.9. Valores experimentales de la deformación máxima del material frente a los predichos por los modelos. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

La Figura 4.10 muestra los mapas de contorno de la deformación máxima del material para los dos ensayos mecánicos estudiados, cuya interpretación, junto con la del resto de las respuestas, llevará a la selección del óptimo de temperatura y tiempo de curado de la matriz fenólica.

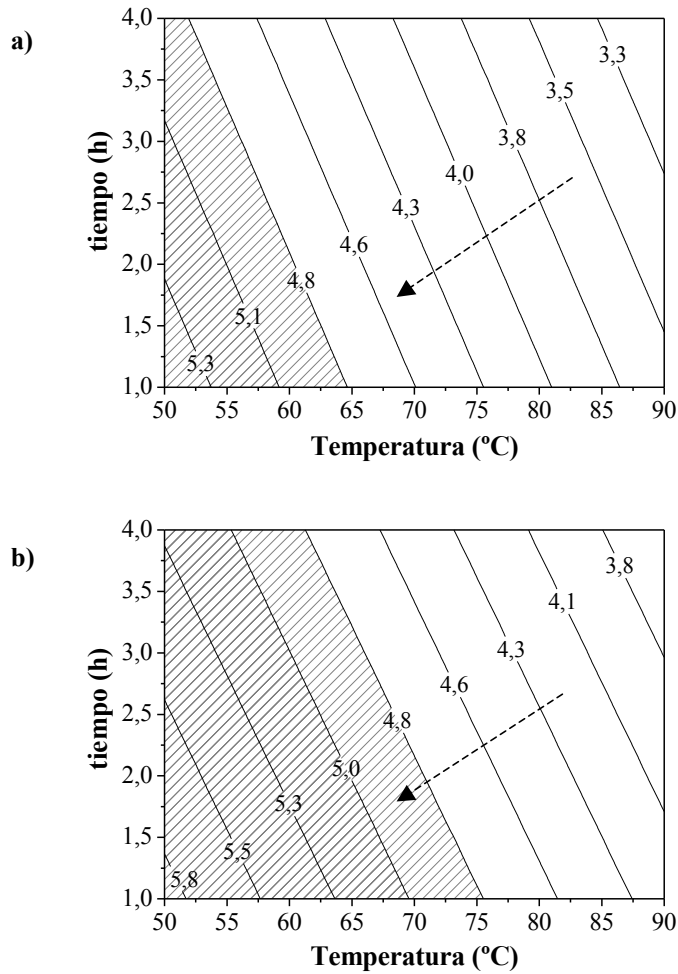


Figura 4.10. Mapa de contornos de la deformación máxima (%) del material. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

La deformación máxima del material varía de forma similar con la temperatura y el tiempo de curado en los ensayos mecánicos de tracción y flexión. La deformación aumenta de forma lineal cuando se reducen las temperaturas y tiempos de curado, según muestran las flechas discontinuas de la Figura 4.10. Además, se puede apreciar por las pendientes de las isolíneas que, en el intervalo estudiado, el efecto del tiempo de curado sobre la deformación máxima es más acusado que el de la temperatura.

El desplazamiento en la Figura 4.10 hacia bajas temperaturas y reducidos tiempos lleva a los valores más elevados de deformación del material en los intervalos estudiados, que alcanzan el 5,3 % en los ensayos de tracción y el 5,8 % en los de flexión. Cuando el curado se realiza a temperaturas y tiempos bajos, el material conserva más plasticidad en detrimento de no aumentar demasiado su rigidez (Megiatto *et al.*, 2010). Esto se traduce en el aumento de la deformación del material (Figura 4.10) y en la reducción de su tensión máxima (Figura 4.8). Otros autores han encontrado valores de deformación máxima de matrices fenólicas alrededor del 0,16-3 %, cifras inferiores en todos los casos a las del presente trabajo (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002; Milanese *et al.*, 2011).

En general puede decirse que las matrices fenólicas curadas presentan bajas deformaciones en tracción y flexión en comparación, por ejemplo, con las matrices de poliuretano, que llegan a deformarse un 31,2 % antes de su rotura (Milanese *et al.*, 2011). La obtención de valores de deformación bajos para las matrices fenólicas se debe a la fragilidad que caracteriza a dichos materiales.

4.4.2.3 Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad de los materiales (denominado módulo de Young en los ensayos de tracción) está relacionado con el grado de reticulación y rigidez de los mismos. Así pues, la determinación de dicha respuesta proporciona una valiosa información adicional para la selección de las condiciones óptimas de curado de dichos materiales. En la Tabla 4.13 se muestran los efectos de las variables independientes temperatura y tiempo de curado del material sobre su módulo elástico para los ensayos de tracción y flexión.

Tabla 4.13. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre el módulo elástico de tracción y flexión del material.

Efecto	Valor \pm error	
	Tracción	Flexión
T	68,126 \pm 4,464	80,441 \pm 4,599
t	22,034 \pm 4,464	31,737 \pm 4,599
T ²	-13,574 \pm 5,313	18,940 \pm 5,474
Tt	2,925 \pm 6,313	24,040 \pm 6,504
t ²	-31,734 \pm 5,313	4,225 \pm 5,474
Media	293,710 \pm 3,645	244,253 \pm 3,755

En la Tabla 4.14 se recoge el análisis de varianza de los efectos mencionados. En el caso del módulo de Young, los efectos T² y Tt presentan un nivel de significación estadístico superior a 0,05, por lo que no se tendrán en cuenta en el modelo cuadrático a plantear, con un nivel de probabilidad superior al 95 %. En el caso del módulo elástico de flexión no tienen significación los efectos de segundo orden ni la interacción (T², t² y Tt).

Tabla 4.14. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre el módulo elástico de tracción y flexión del material.

Ensayo	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
Tracción	T	9282,380	9282,380	1	232,92	0,0043
	t	970,980	970,980	1	24,36	0,0387
	T ²	260,113	260,113	1	6,53	0,1251
	Tt	8,556	8,556	1	0,21	0,6887
	t ²	1421,690	1421,690	1	35,67	0,0269
	Falta de ajuste	271,989	90,663	3	2,27	0,3199
	Error puro	79,705	39,853	2	-	-
	Total	12063,100	-	10	-	-
Flexión	T	12941,500	12941,500	1	305,9	0,0033
	t	2014,470	2014,470	1	47,62	0,0204
	T ²	506,456	506,456	1	11,97	0,0743
	Tt	577,922	577,922	1	13,66	0,0660
	t ²	25,206	25,206	1	0,6	0,5209
	Falta de ajuste	211,588	70,529	3	1,67	0,3962
	Error puro	84,613	42,307	2	-	-
	Total	16339,300	-	10	-	-

Al realizar de nuevo el análisis de varianza eliminando los efectos no significativos citados con anterioridad, se obtienen los valores recogidos en la Tabla 4.15 para los ensayos mecánicos de tracción y flexión del material.

Tabla 4.15. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre el módulo elástico de tracción y flexión del material.

Ensayo	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
Tracción	T	9282,380	9282,380	1	232,92	0,0043
	t	970,980	970,980	1	24,36	0,0387
	t ²	1189,370	1189,370	1	29,84	0,0319
	Falta de ajuste	540,658	108,132	5	2,71	0,2909
	Error puro	79,705	39,853	2	-	-
	Total	12063,100	-	10	-	-
Flexión	T	12941,500	12941,500	1	305,90	0,0033
	t	2014,470	2014,470	1	47,62	0,0204
	Falta de ajuste	1298,760	216,460	6	5,12	0,1725
	Error puro	84,613	42,307	2	-	-
	Total	16339,300	-	10	-	-

Los resultados experimentales se ajustan mediante regresión múltiple a una función cuadrática con los términos correspondientes a los efectos significativos, dando lugar a los siguientes modelos:

Ensayos de tracción

$$E \text{ (MPa)} = 111,21 + 1,70316 \cdot T + 38,1685 \cdot t - 6,16477 \cdot t^2$$

$$R^2 = 94,86 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 6,313$$

$$\text{Error medio absoluto} = 6,402$$

Ensayos de flexión

$$E \text{ (MPa)} = 85,4584 + 2,01102 \cdot T + 10,579 \cdot t$$

$$R^2 = 91,53 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 6,504$$

$$\text{Error medio absoluto} = 9,924$$

La validez de los modelos se comprueba en la Figura 4.11, donde se representan los valores de los módulos de elasticidad experimentales del material en tracción (Young) y flexión frente a los predichos por los modelos.

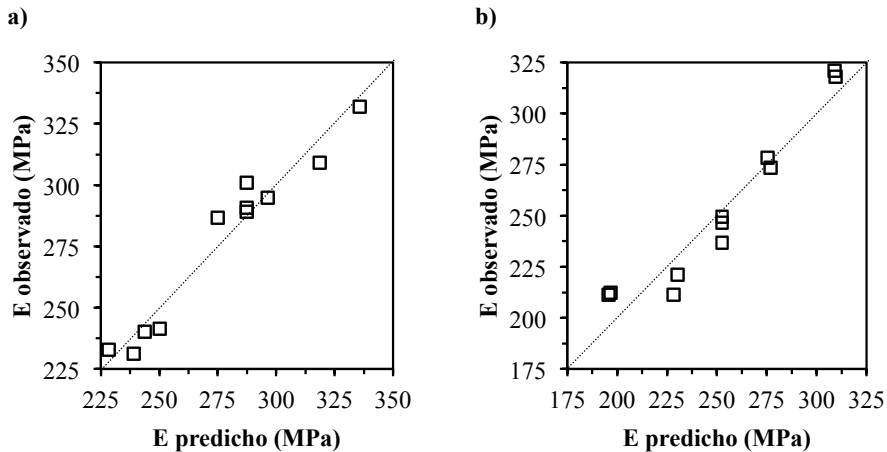


Figura 4.11. Valores experimentales frente a los predichos por los modelos del a) módulo de Young y b) módulo elástico de flexión.

En la Figura 4.12 se representan los mapas de contorno de los módulos de elasticidad de tracción y flexión del material. Dichos mapas tienen distintas tendencias. El módulo de Young (Figura 4.12a) aumenta de forma no lineal con la temperatura y el tiempo de curado. La región de mayor interés a este respecto es la comprendida entre 2,75 y 3,25 h de tiempo de curado (marcados con líneas discontinuas sobre la figura), en la que se obtienen los valores máximos del módulo de Young para las diferentes temperaturas. Para una temperatura de 70 °C, a modo de ejemplo, el módulo de Young aumenta desde los 270 MPa a un tiempo de curado de 1,5 h hasta los 290 MPa en torno a las 3 h, volviendo a caer de nuevo si se prolonga más allá el tiempo de curado. Esta reducción en el módulo de Young a tiempos de curado prolongados concuerda con la reducción descrita en la Figura 4.8a para la tensión máxima del material a tiempos superiores a 3,5 h y se debe a la formación de burbujas en el mismo (Milanese *et al.*, 2011).

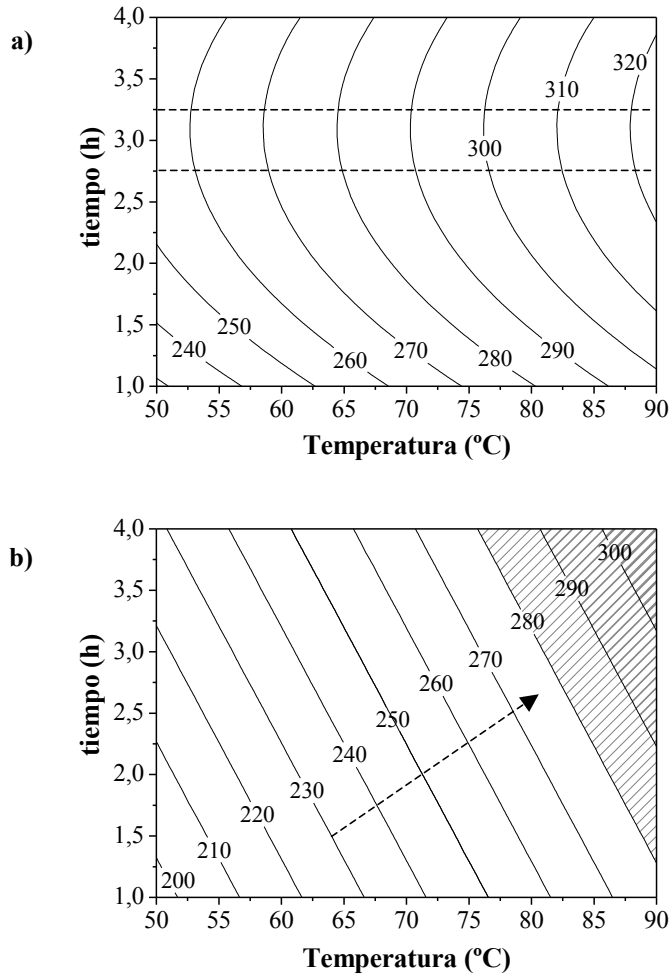


Figura 4.12. Mapa de contornos de los módulos elásticos de (MPa) a) tracción (Young) y b) flexión del material.

El aumento de la temperatura de curado del material lleva asociado, en todos los casos, un incremento de su módulo de Young (Figura 4.12a), a diferencia de lo que ocurre con su tensión (Figura 4.8a), que presenta un máximo con la temperatura. Este comportamiento se debe a que las cavidades que se forman en los materiales a altas temperaturas de curado y que son los responsables de este máximo en la tensión, tienen mayor influencia sobre esta propiedad que sobre el resto de sus propiedades mecánicas (Milanese *et al.*, 2011).

Los valores del módulo de Young encontrados están en concordancia con los de otros autores para matrices fenólicas similares, que se encuentran comprendidos en el intervalo 175-375 MPa (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002).

El módulo elástico de flexión de la matriz fenólica, por su parte, aumenta de forma lineal con la temperatura y el tiempo de curado, según muestra el sentido de la flecha discontinua de la Figura 4.12b. Por las pendientes de las isolíneas se aprecia que el efecto del tiempo de curado sobre el módulo de flexión del material es más acusado que el de la temperatura. Pueden encontrarse módulos elásticos que se aproximan a los 300 MPa según se aumentan la temperatura y el tiempo de curado de los materiales.

La variación de los módulos elásticos de la matriz fenólica con la temperatura y el tiempo de curado es similar a la encontrada para la tensión máxima de los materiales y contraria a la descrita para su deformación máxima. Los módulos de elasticidad y las tensiones máximas de los materiales aumentan con la temperatura y el tiempo de curado, mientras que la deformación máxima se reduce con el incremento de dichas variables independientes. Esto es debido al aumento de la rigidez de los materiales durante el curado a temperaturas elevadas y/o tiempos prolongados (Megiatto *et al.*, 2010).

4.4.2.4 Densidad de energía de deformación

La densidad de energía de deformación (SED), que representa la integral del área bajo la curva tensión-deformación, proporciona una medida de la energía absorbida por el material durante el ensayo, es decir, de su resistencia a la fractura (Oden, 1967; Broek, 1982; Vaikhanski y Nutt, 2003).

En la Tabla 4.16 se recogen los efectos de las variables independientes del proceso de curado sobre la densidad de energía de deformación (SED) del material en los ensayos de tracción y flexión. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 4.16. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre la densidad de energía de deformación del material en ensayos de tracción y flexión.

Efecto	Valor \pm error	
	Tracción	Flexión
T	-91.624,6 \pm 1.195,0	-124.202,0 \pm 7.303,8
t	-19.236,5 \pm 1.195,0	-60.987,5 \pm 7.303,8
T ²	-18.288,5 \pm 1.422,4	-11.189,2 \pm 8.693,2
Tt	-30.371,0 \pm 1.690,0	-16.629,0 \pm 10.329,1
t ²	-19.391,5 \pm 1.422,4	4.170,8 \pm 8.693,2
Media	213.820,0 \pm 975,7	311.772,0 \pm 5.963,5

En la Tabla 4.17 se recoge el análisis de varianza de los efectos mencionados para un intervalo de confianza del 95 %. Los resultados indican que en el caso de la densidad de energía de deformación del material en los ensayos de tracción todos los efectos son significativos, mientras que en los ensayos de flexión tres de los efectos carecen de significación (T², Tt y t²).

Tabla 4.17. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre la densidad de energía de deformación del material en los ensayos de tracción y flexión.

Ensayo	Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
Tracción	T	1,68·10 ¹⁰	1,68·10 ¹⁰	1	5.878,69	0,0002
	t	7,40·10 ⁸	7,40·10 ⁸	1	259,12	0,0038
	T ²	4,72·10 ⁸	4,72·10 ⁸	1	165,33	0,0060
	Tt	9,22·10 ⁸	9,22·10 ⁸	1	322,96	0,0031
	t ²	5,31·10 ⁸	5,31·10 ⁸	1	185,87	0,0053
	Falta de ajuste	2,73·10 ⁸	9,09·10 ⁷	3	31,83	0,0306
	Error puro	5,71·10 ⁶	2,86·10 ⁶	2	-	-
	Total	1,95·10 ¹⁰	-	10	-	-
Flexión	T	3,09·10 ¹⁰	3,09·10 ¹⁰	1	289,18	0,0034
	t	7,44·10 ⁹	7,44·10 ⁹	1	69,72	0,0140
	T ²	1,77·10 ⁸	1,77·10 ⁸	1	1,66	0,3269
	Tt	2,77·10 ⁸	2,77·10 ⁸	1	2,59	0,2487
	t ²	2,46·10 ⁷	2,46·10 ⁷	1	0,23	0,6787
	Falta de ajuste	2,61·10 ⁹	8,71·10 ⁸	3	8,17	0,1111
	Error puro	2,13·10 ⁸	1,07·10 ⁸	2	-	-
	Total	4,17·10 ¹⁰	-	10	-	-

Tras eliminar los efectos no significativos de los ensayos de flexión del material, en la Tabla 4.18 se muestra el nuevo análisis de varianza.

Tabla 4.18. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre la densidad de energía de deformación del material en los ensayos mecánicos de flexión.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
T	$3,09 \cdot 10^{10}$	$3,09 \cdot 10^{10}$	1	289,18	0,0034
t	$7,44 \cdot 10^9$	$7,44 \cdot 10^9$	1	69,72	0,0140
Falta de ajuste	$3,15 \cdot 10^9$	$5,26 \cdot 10^8$	6	4,93	0,1784
Error puro	$2,13 \cdot 10^8$	$1,07 \cdot 10^8$	2	-	-
Total	$4,17 \cdot 10^{10}$	-	10	-	-

El ajuste de los resultados experimentales mediante regresión múltiple a funciones cuadráticas que incluyen los términos correspondientes a los efectos significativos da lugar a los siguientes modelos:

Ensayos de tracción

$$\text{SED (J/m}^3\text{)} = 162.662 + 2.175,33 \cdot T + 50.566,8 \cdot t - 22,8606 \cdot T^2 - 506,183 \cdot T \cdot t - 4.309,23 \cdot t^2$$

$$R^2 = 98,57 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 1.690,0$$

$$\text{Error medio absoluto} = 3.698,5$$

Ensayos de flexión

$$\text{SED (J/m}^3\text{)} = 577.396 - 3.105,05 \cdot T - 20.329,2 \cdot t$$

$$R^2 = 91,92 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 10.329,1$$

$$\text{Error medio absoluto} = 13.774,9$$

Para comprobar la validez de los modelos se recurre a la representación de los valores experimentales de la densidad de energía de deformación del material frente a los predichos por los modelos (Figura 4.13), como se ha venido realizando para el resto de las respuestas analizadas.

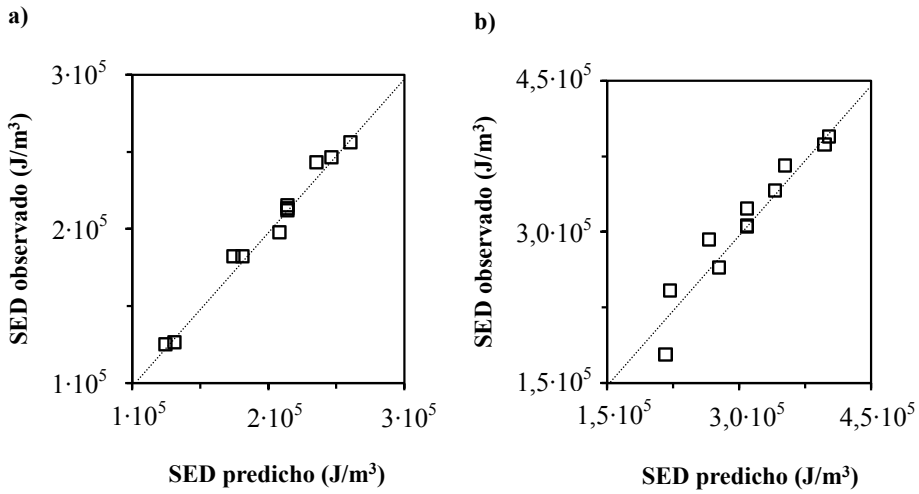


Figura 4.13. Valores experimentales de la densidad de energía de deformación del material frente a los predichos por los modelos. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

En la Figura 4.14 se muestran los mapas de contorno de la densidad de energía de deformación de los ensayos de tracción y flexión del material, representando cada línea las combinaciones entre la temperatura y el tiempo de curado del material que dan lugar a un valor determinado de su densidad de energía de deformación.

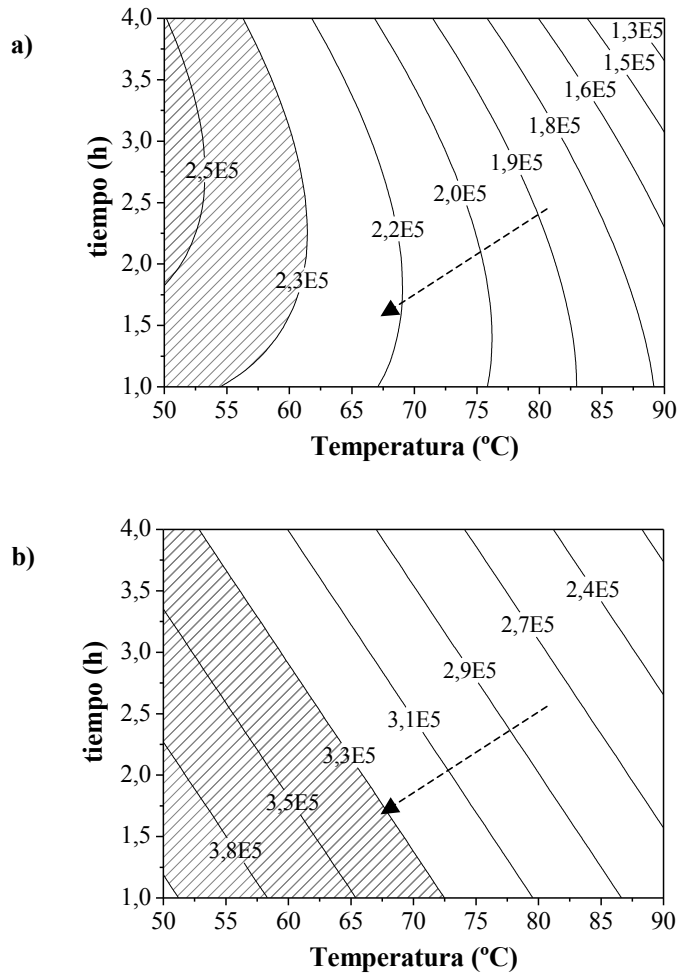


Figura 4.14. Mapa de contornos de la densidad de energía de deformación (J/m^3). a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

De forma similar al estudio realizado acerca de la deformación máxima, la densidad de energía de deformación del material aumenta conforme disminuyen las temperaturas y tiempos de curado del mismo. Las flechas discontinuas de la Figura 4.14 indican la dirección en la que crecen los valores de la densidad de energía de deformación y las zonas sombreadas se corresponden con las combinaciones de temperatura y tiempo de curado de los mapas de contorno que llevan a valores de densidades de energía de deformación superiores a $2,3 \cdot 10^5$ y $3,3 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ en los ensayos de tracción y flexión del material, respectivamente.

4.4.2.5 Cambios morfológicos mediante SEM

A continuación se muestran algunas fotografías SEM del diseño de experimentos del curado de la matriz fenólica. En primer lugar, la Figura 4.15 pone de manifiesto la influencia de la temperatura de curado sobre la morfología del material. Para ello, se selecciona el tiempo de curado de 2,5 h (punto central del diseño de experimentos) y se representan las fotografías de los materiales curados a distintas temperaturas. La diferencia entre las imágenes de la primera y segunda fila de la figura radica en los aumentos en que han sido tomadas.

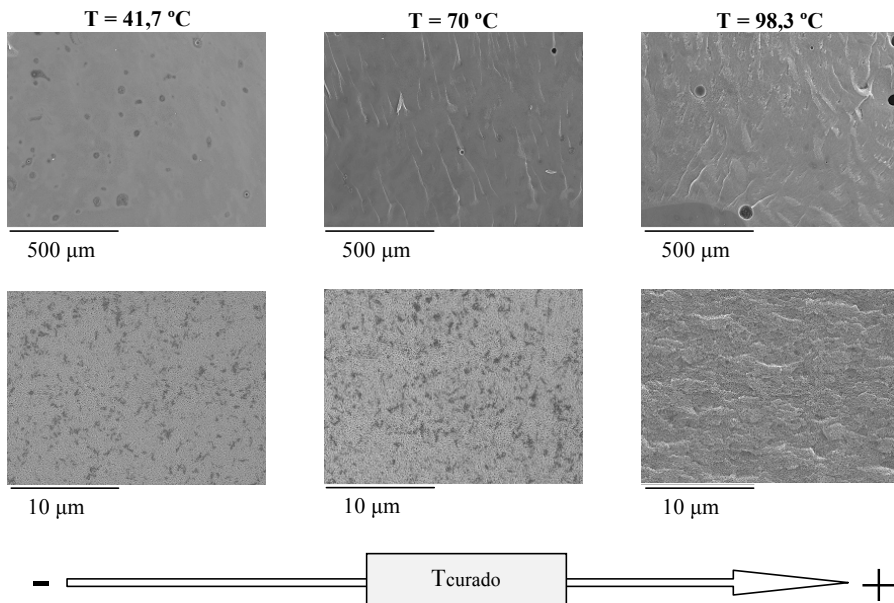


Figura 4.15. Imágenes SEM de los materiales curados durante 2,5 h a distintas temperaturas.

Se observa que a medida que la temperatura de curado de la matriz se acerca a 100 °C aumenta el número de burbujas ocluidas en la misma procedentes de la ebullición del agua. Dichas burbujas son las responsables de la reducción de la tensión máxima del material en los ensayos de tracción a altas temperaturas descrita en el epígrafe anterior (Figura 4.8a), y han sido observadas en otras matrices similares (Milanese *et al.*, 2011). El aumento de la temperatura de curado produce, a su vez, la aparición de líneas en las superficies de rotura de los materiales, que pueden asociarse con el cambio en el tipo de fractura, que pasa de plástica a frágil (Megiatto *et al.*, 2010).

En la Figura 4.16 se estudia la influencia del tiempo de curado del material sobre su aspecto final. Para ello se selecciona una temperatura de curado de 70 °C (punto central del diseño de experimentos) y se comparan las fotografías del material curado durante distintos tiempos.

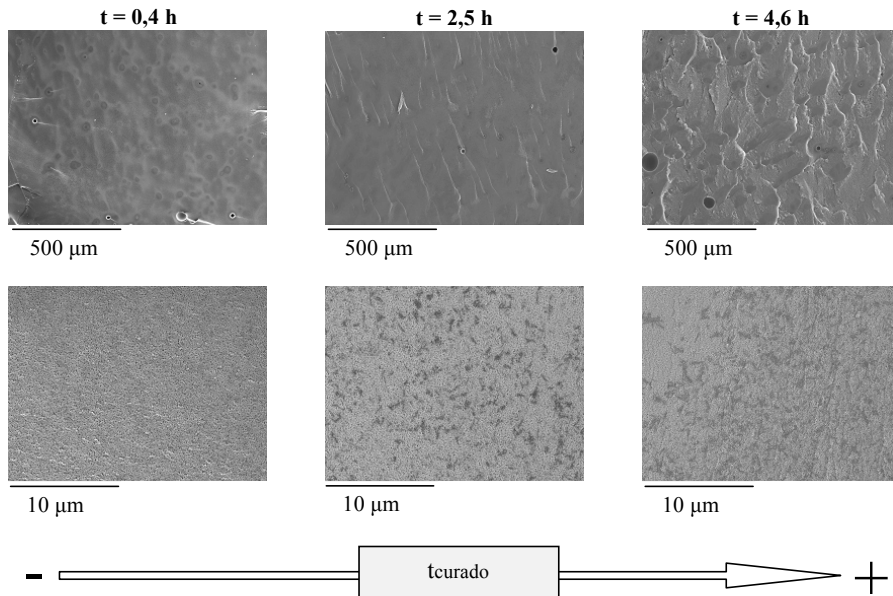


Figura 4.16. Imágenes SEM de los materiales curados a 70 °C durante distintos tiempos.

La influencia del tiempo de curado del material es similar a la de su temperatura de curado. Se observa la aparición de burbujas al prolongar el tiempo de curado de la matriz, que son las responsables de la reducción de su tensión máxima y su módulo de Young (Figuras 4.8a y 4.12a). El tiempo de curado del material determina, por otro lado, su tipo de fractura, que evoluciona de plástica a frágil conforme se prolonga el tratamiento.

4.4.2.6 Validación de los modelos aplicados

En este apartado se validan los modelos obtenidos para describir las distintas respuestas del diseño de experimentos del curado de la matriz fenólica: tensión máxima, deformación máxima, módulo de elasticidad y densidad de energía de deformación. Para ello se realizan dos experimentos adicionales, en las condiciones de curado

destacadas en la Figura 4.17, y se comparan los valores experimentales de las diferentes respuestas estudiadas, en tracción y flexión, con los valores que predicen los modelos correspondientes.

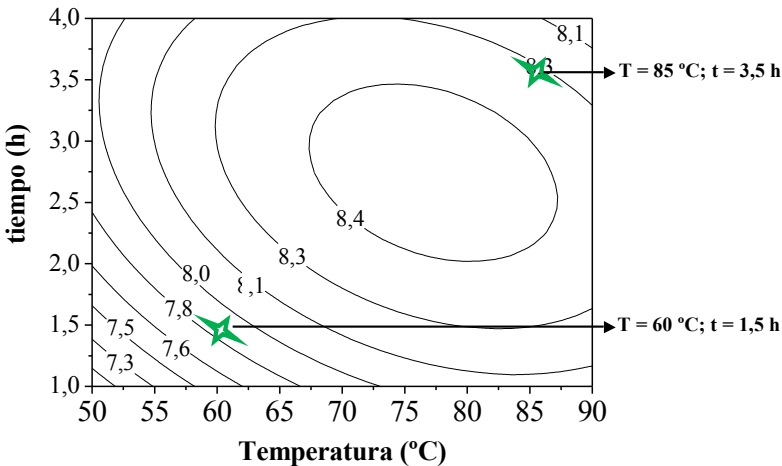


Figura 4.17. Mapa de contornos de la tensión máxima del material en ensayos de tracción sobre el que se destacan las condiciones de curado empleadas en la validación de los modelos.

En la Tabla 4.19 se comparan los valores experimentales de las respuestas analizadas en los ensayos mecánicos de tracción y flexión del material con los que predicen los modelos para los experimentos realizados en las condiciones de curado resaltadas en la Figura 4.17. Se muestran, además, los errores relativos ($Error_R$) existentes entre ambos valores.

Tabla 4.19. Validación de los modelos empleados en el tratamiento de los datos de los ensayos de tracción y flexión del material curado a través de la comparación entre resultados experimentales y predichos por los respectivos modelos.

Ensayo	Respuesta	T = 60 °C; t = 1,5 h			T = 85 °C; t = 3,5 h		
		Experimental	Modelo	Error _R (%)	Experimental	Modelo	Error _R (%)
Tracción	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	8,90	7,86	13,21	9,34	8,33	12,10
	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	4,29	4,94	13,24	3,20	3,34	4,41
	E (MPa)	291,81	256,78	13,64	361,09	314,05	14,98
	SED (J/m ³)	$2,26 \cdot 10^5$	$2,31 \cdot 10^5$	2,24	$1,65 \cdot 10^5$	$1,56 \cdot 10^5$	5,93
Flexión	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	12,17	12,11	0,48	13,76	13,51	1,87
	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	4,69	5,33	11,98	3,57	3,94	9,41
	E (MPa)	236,96	221,99	6,75	326,47	293,42	11,26
	SED (J/m ³)	$3,13 \cdot 10^5$	$3,61 \cdot 10^5$	13,08	$2,48 \cdot 10^5$	$2,42 \cdot 10^5$	2,42

La obtención de errores relativos entre los valores experimentales y los predichos por los modelos inferiores al 15 % en todos los casos da idea del buen ajuste de los datos experimentales a dichos modelos.

4.4.3 Selección de las condiciones de curado óptimas

A la vista de los resultados de los ensayos mecánicos de tracción y flexión de los materiales (apartados 4.4.2.1-4.4.2.4) y las fotografías SEM de los mismos (apartado 4.4.2.5) se han seleccionado las condiciones de temperatura y tiempo de curado que se muestran a continuación:

Condiciones óptimas del curado de la matriz fenólica	
Temperatura = 75 °C	
tiempo = 2,75 h	

Estas condiciones de temperatura y tiempo de curado de los materiales se han seleccionado atendiendo a la obtención de sus mejores propiedades mecánicas (en flexión y tracción) en las condiciones más suaves posibles de curado (ahorro de energía y tiempo). Representan, asimismo, una solución de compromiso entre la obtención de valores elevados de tensión máxima y módulo de elasticidad del material, respuestas que aumentan con la temperatura y el tiempo de curado, y valores aceptables de deformación máxima y densidad de energía de deformación del mismo, respuestas que disminuyen con la temperatura y el tiempo de curado.

En la Tabla 4.20 se comparan los valores experimentales de las respuestas analizadas tras los ensayos mecánicos de tracción y flexión en las condiciones óptimas de curado del material con los valores que predicen los modelos. Se muestran los errores relativos existentes entre ambos valores, que son inferiores al 10 % en todos los casos estudiados.

Tabla 4.20. Validación de los modelos empleados para los resultados obtenidos en las condiciones óptimas de curado del material fenólico.

Respuesta	Tracción			Flexión		
	Experimental	Modelo	Error _R (%)	Experimental	Modelo	Error _R (%)
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	8,50	8,51	0,15	12,82	12,90	0,59
$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	3,91	3,97	1,67	4,93	4,49	9,88
E (MPa)	282,14	297,29	5,10	262,06	265,38	1,25
SED (J/m ³)	$1,87 \cdot 10^5$	$1,99 \cdot 10^5$	6,40	$2,79 \cdot 10^5$	$2,89 \cdot 10^5$	3,21

La Figura 4.18 muestra las fotografías SEM del material obtenido en las condiciones óptimas de curado. Puede apreciarse que la superficie del material es homogénea y sin burbujas, ya que la temperatura seleccionada (75 °C) no favorece la ebullición del agua en el material.

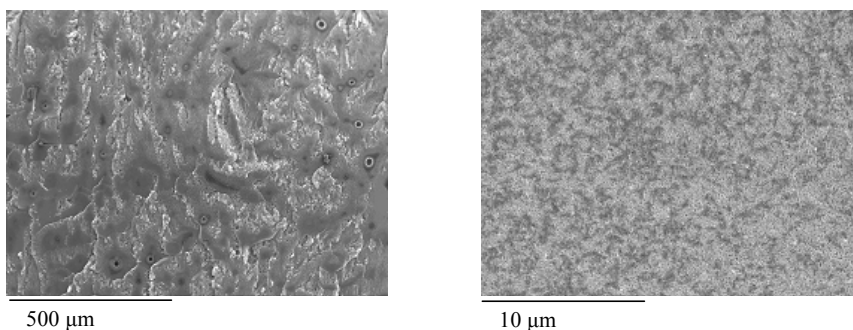


Figura 4.18. Imágenes SEM del material formulado en las condiciones óptimas de curado.

4.5 Secado de la matriz fenólica

Tras la selección de las condiciones óptimas de curado de la matriz fenólica, se estudia la importancia del secado de la misma sobre sus propiedades mecánicas. El secado de los materiales fenólicos es recomendable, por lo general, debido al elevado contenido de agua que suelen presentar (Ferrigno, 1967; Benning, 1969; Soriano *et al.*, 2006).

Dependiendo de la viscosidad inicial de la resina, es decir, de su contenido en agua (al tratarse de una resina en base acuosa), puede quedar, incluso tras el curado del material, una cantidad importante de humedad. En este epígrafe se estudia, además de la

cantidad de agua que contienen los materiales fenólicos tras su curado, la eliminación de la misma y la influencia del secado sobre sus propiedades mecánicas.

La Figura 4.19 muestra la evolución del peso de un material curado en las condiciones óptimas durante su secado en una estufa de vacío a una temperatura de 70 °C.

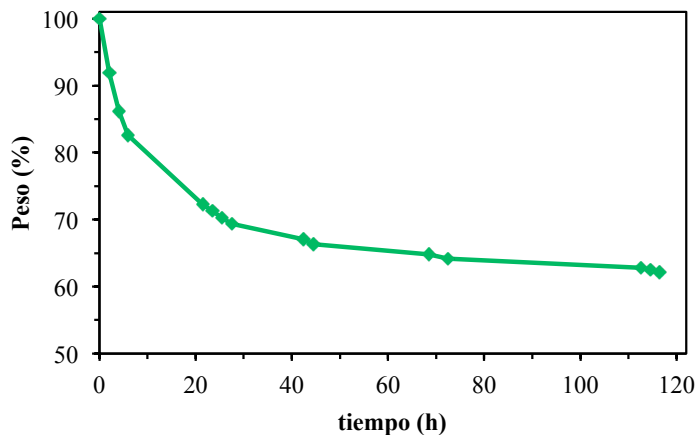


Figura 4.19. Curva de secado del material a 70 °C a vacío.

La muestra pierde rápidamente gran parte de su humedad (30 %) en las primeras 20 h de secado a 70 °C, mientras que posteriormente dicha pérdida es mucho más lenta. A partir de las 100 h de secado a vacío a 70 °C, el peso de la muestra permanece prácticamente constante, tras perder alrededor de un 38 % de su peso inicial, por lo que se seleccionan estas condiciones para el secado de los materiales.

Se estudia, a modo de ejemplo, la influencia del secado de los materiales sobre dos de las propiedades mecánicas estudiadas en tracción y flexión: módulos de elasticidad y tensión máxima, que son las que se suelen utilizar de referencia. La Figura 4.20 muestra la variación de los módulos elásticos de tracción (Young) y flexión, antes y después del secado a vacío, de cinco de las muestras estudiadas. Dichas muestras han sido seleccionadas de tal forma que cubran por completo los intervalos de temperatura y tiempo de curado analizados.

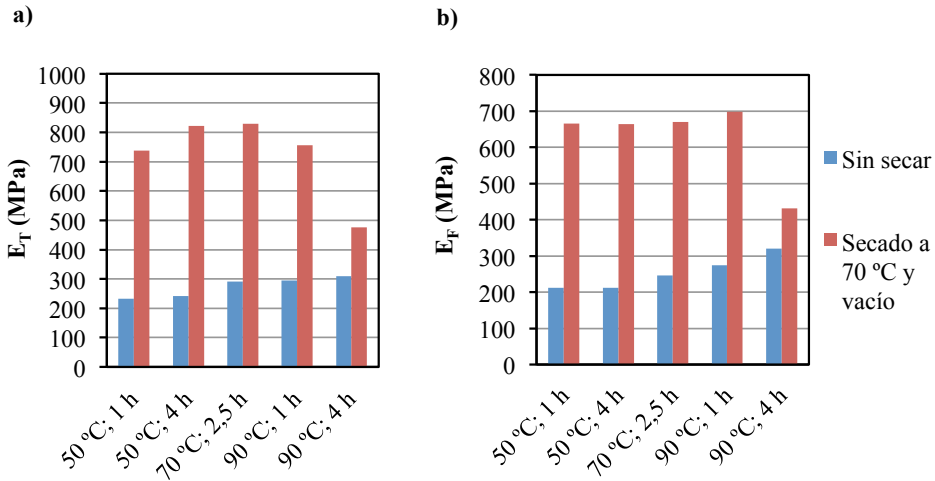


Figura 4.20. Módulos elásticos de a) tracción (Young) y b) flexión antes y después del secado a vacío del material curado.

En la Figura 4.20 se muestra la importancia del secado del material sobre sus módulos elásticos de tracción (Young) y flexión. Los módulos se triplican con el secado de la mayoría de los materiales ensayados, a excepción de la muestra curada a 90 °C durante 4 h. En esas condiciones, los módulos de tracción y flexión se multiplican por un factor de 1,5. Este aumento, mucho más moderado, se debe a que la muestra curada a 90 °C y 4 h pierde gran parte de su humedad en ese proceso, por lo que su secado posterior no lleva consigo un incremento notable de los módulos como consecuencia de una gran pérdida de agua. Además, la muestra, con poca agua tras su curado, se degrada más fácilmente durante la etapa de secado, de ahí que los valores de sus propiedades no aumenten muy significativamente.

La Figura 4.21 muestra la influencia del secado de los materiales sobre su tensión máxima en los ensayos mecánicos de tracción y flexión en las mismas cinco muestras estudiadas con anterioridad.

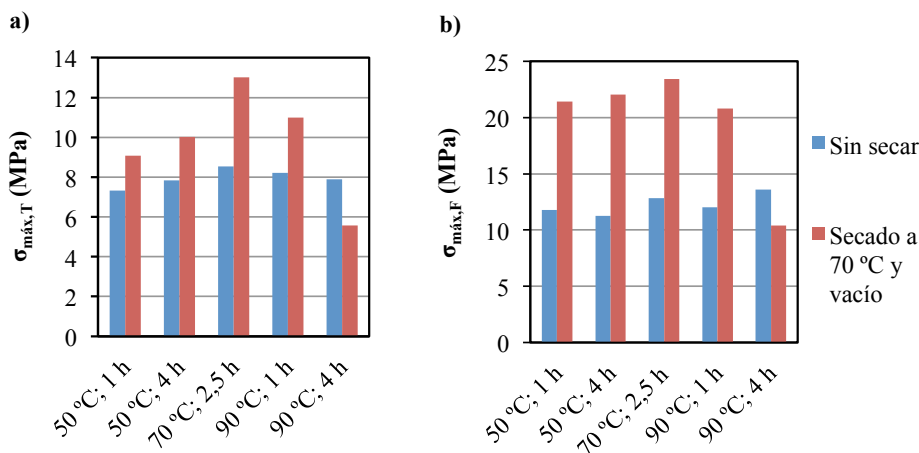


Figura 4.21. Tensión máxima en a) tracción y b) flexión antes y después del secado a vacío del material curado.

En la Figura 4.21 de nuevo se observa la mejora que produce el secado del material sobre sus propiedades mecánicas, en este caso sobre su tensión máxima. Los valores de la tensión se multiplican por un factor comprendido entre 1,3 y 2 en todas las muestras tras su secado (tanto en tracción como en flexión), a excepción de nuevo de la muestra curada a 90 °C durante 4 h. En esta muestra, el secado produce un efecto adverso sobre los valores de su tensión máxima debido a que, como ya se ha comentado, la muestra ya había perdido gran parte de su humedad durante su curado en esas condiciones y se resiente si se le somete a un secado adicional.

4.6 Condiciones óptimas del curado y secado de la matriz fenólica

En el esquema de la Figura 4.22 se resumen las condiciones óptimas de las etapas de elaboración de la matriz fenólica del material compuesto que se pretende preparar.



Figura 4.22. Esquema de las condiciones óptimas de la elaboración de la matriz fenólica.

En la Tabla 4.21 se recogen los resultados de los ensayos mecánicos de tracción y flexión del material curado y secado en las respectivas condiciones óptimas. La comparación de los resultados obtenidos con datos bibliográficos no es sencilla debido a la dependencia de las propiedades mecánicas de los materiales del tipo de resina empleada, endurecedor, condiciones de formulación utilizadas, etc. No obstante, se comparan algunas de las propiedades mecánicas de la matriz preparada en el presente trabajo con las encontradas por otros autores para materiales fenólicos, que también reforzaron posteriormente con fibras celulósicas para formular materiales compuestos (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002). Puede decirse, de forma general, que los valores de las propiedades mecánicas del presente trabajo están en concordancia con los que aparecen en la bibliografía al respecto, encontrándose mejoras en algunos de ellos.

Tabla 4.21. Resultados de los ensayos mecánicos de tracción y flexión del material formulado con las condiciones óptimas.

Ensayo	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	E (MPa)	SED ($\text{J} \cdot 10^{-5}/\text{m}^3$)
Tracción	$13,28 \pm 0,15$	$1,86 \pm 0,04$	$835,04 \pm 2,86$	$1,32 \pm 0,04$
Flexión	$24,20 \pm 0,59$	$2,31 \pm 0,13$	$689,46 \pm 4,00$	$2,53 \pm 0,11$

La tensión máxima del material elaborado en ensayos de tracción es de 13,28 MPa, lo que supone mejoras del 33 y 90 % respecto a los valores que encontraron Sreekala *et al.* (2000) y Joseph *et al.* (2002), respectivamente. La tensión máxima en flexión de los materiales del presente trabajo es de 24,20 MPa, valor que duplica ampliamente los 10 MPa de tensión de los materiales de estos autores. La mejora más significativa se encuentra en los valores del módulo de Young, ya que los 835,04 MPa determinados para el mismo en el presente trabajo duplican y cuadriplican los 375 y 175 MPa encontrados por Sreekala *et al.* (2000) y Joseph *et al.* (2002), respectivamente, para el mismo tipo de matriz fenólica.

Puede concluirse que la matriz fenólica formulada en este trabajo es competitiva con las de otros investigadores, proporcionando la etapa final de secado del material una importante mejora de sus propiedades mecánicas.

5 EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON LAS FIBRAS DE VISCOSA

5 EVALUACIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON LAS FIBRAS DE VISCOSA

En el presente capítulo se estudian las propiedades de los materiales compuestos reforzados que resultan de incorporar las fibras celulósicas tipo viscosa sin modificar y modificadas a la matriz fenólica preparada. En primer lugar se seleccionan los tratamientos de las fibras celulósicas que llevan a la obtención de los materiales compuestos reforzados con mejores propiedades y en segundo lugar se estudia la influencia del porcentaje de fibras añadidas a los mismos sobre sus propiedades.

5.1 Planteamiento experimental

Para la selección de las modificaciones de las fibras celulósicas se realizan ensayos de mojabilidad entre las fibras tratadas que se emplean como refuerzo y la resina fenólica que forma parte de la matriz de los materiales compuestos. Se completa el estudio con el análisis de las propiedades mecánicas y morfológicas de los materiales compuestos reforzados con las fibras modificadas. En esta parte de la experimentación se fija un 3 % como porcentaje de fibra a incorporar como refuerzo en los materiales

compuestos, debido a que dicho porcentaje es habitual en estos casos (Navinchand y Rohatgi, 1984; Fuqua y Ulven, 2008). A partir de los tratamientos de las fibras que se recogen en la Tabla 5.1 se procederá a seleccionar dos de ellos atendiendo a la mojabilidad de las fibras modificadas y a las propiedades mecánicas del material compuesto resultante de reforzar su matriz fenólica con dichas fibras en la referida proporción del 3 %.

Tabla 5.1. Fibras modificadas con distintos tratamientos que se incorporan como refuerzo a los materiales compuestos y designación de los mismos.

Tratamiento de las fibras	Condiciones del tratamiento	Nombre del material compuesto
Ninguno	-	MC-3%F(sin modificar)
Mercerización	1 % NaOH, 120 min	MC-3%F(NaOH1%)
	5 % NaOH, 120 min	MC-3%F(NaOH5%)
Silanos	2,2 % silano APS, 120 min	MC-3%F(SilanoAPS)
	1,5 % silano AAPS, 100 min	MC-3%F(SilanoAAPS)
Combinación	1 % NaOH, 120 min + 2,2 % APS, 120 min	MC-3%F(NaOH1%+SiAPS)
	1 % NaOH, 120 min + 1,5 % AAPS, 100 min	MC-3%F(NaOH1%+SiAAPS)
	5 % NaOH, 120 min + 2,2 % APS, 120 min	MC-3%F(NaOH5%+SiAPS)
	5 % NaOH, 120 min + 1,5 % AAPS, 100 min	MC-3%F(NaOH5%+SiAAPS)

Una vez seleccionados los dos tratamientos de modificación de las fibras más eficaces, se estudia el efecto del porcentaje de fibra celulósica sobre las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de los materiales compuestos reforzados con la misma. Para ello se incorporan a los materiales compuestos porcentajes de 1, 3, 5 y 7 % de fibra celulósica, tanto sin modificar como modificada con los dos tratamientos seleccionados con anterioridad. No se han incorporado porcentajes de fibra superiores debido a la alta viscosidad y baja dispersión de las fibras celulósicas.

5.2 Procedimiento de operación

El procedimiento de operación seguido para la preparación de los materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas es similar al expuesto en el capítulo anterior para la matriz fenólica (Figura 4.22), basado en la secuencia de etapas de mezcla, curado y secado del material. La única diferencia radica en la etapa de incorporación de las fibras celulósicas, que se lleva a cabo durante el mezclado de los materiales. La Figura 5.1 muestra una fotografía de los materiales que se adicionan durante la etapa de mezcla de la fabricación de los materiales compuestos reforzados, cuyas características se describen en los epígrafes 3.1.4 y 4.2.



Figura 5.1. Mezcla de los componentes en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas.

Debido a la tendencia de las fibras celulósicas a enredarse y aglomerarse entre sí durante su proceso de mezcla, se reduce previamente la longitud de las mismas mediante molienda a 30 Hz durante un minuto en un molino de bolas (MM 301, Retsch). Se obtiene de este modo una reducción de la longitud de las fibras desde los 1,7-38 mm iniciales hasta una longitud en torno a 100-1000 μm , que proporciona ventajas en el procesado de los materiales y facilita la dispersión de las fibras en el seno de la matriz fenólica (Liu *et al.*, 2009).

Otros autores han empleado procedimientos similares para reducir la longitud de las fibras antes de incorporarlas a los materiales compuestos, como Vallejos (2006), que cortaba con una guillotina los filamentos de cañamiza para su incorporación a una matriz de polipropileno, Singha y Thakur (2008), que molieron sus fibras hasta una longitud de 200 μm antes de emplearlas como refuerzo de una matriz fenólica, o Liu *et al.* (2009), que cortaron sus fibras de yute hasta una longitud de 2-3 mm antes de incorporarlas a una matriz de poli(succinato de butileno) (PBS).

El proceso de mezcla de resina (R), fibras (F) y endurecedor (E) en la fabricación de materiales compuestos reforzados consta de las etapas que se describen a continuación:

1) Mezcla de la resina fenólica y las fibras celulósicas (R + F)

Cada unidad porcentual de fibra (1 % en masa respecto a la suma R + E) se mezcla a 800 rpm durante 5 minutos con la resina fenólica para garantizar un buen contacto fibras-resina. Así, si el porcentaje de fibra a incorporar en el material compuesto es del 3 %, el tiempo de mezclado R + F será de 15 minutos (5 minutos por cada 1 % de fibra).

2) Adición del endurecedor sobre la mezcla anterior (R + F + E)

Tras la mezcla de la resina fenólica con las fibras se adiciona un 20 % de endurecedor (porcentaje en masa respecto a la resina) y se prolonga la agitación a 800 rpm durante 2 minutos adicionales.

La mezcla entre las fibras y la matriz del material compuesto mediante agitación mecánica usando procedimientos similares al detallado con anterioridad da lugar a materiales compuestos con fibras orientadas al azar (Trindade *et al.*, 2005; Siaotong *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2009; Megiatto *et al.*, 2009). Otro proceso empleado en la fabricación de materiales compuestos reforzados con fibras es el preimpregnado de “mats” de fibras con la matriz y su posterior curado en prensa (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002). Otros autores, como Kabir *et al.* (2011), distribuyen las fibras manualmente del modo más uniforme posible, según el método comúnmente denominado “*hand lay-up*”.

La metodología seguida en la preparación de las probetas para los diferentes ensayos es la misma que la descrita en el epígrafe 4.3.2. Cabe destacar, en este caso, la elaboración de un tipo adicional de probeta para la medida de la densidad, en forma de paralelepípedo de sección cuadrada de dimensiones 15 x 15 x 3 mm.

5.3 Influencia de la modificación de las fibras sobre las propiedades de los materiales compuestos

En este apartado se evalúa la influencia de distintas modificaciones de las fibras celulósicas sobre las propiedades de los materiales compuestos reforzados con un 3 % de dichas fibras. En la Tabla 5.1 se recogen las condiciones de los tratamientos de las fibras estudiados. Se seleccionan, finalmente, los dos tratamientos más eficaces en términos de mojabilidad fibra-resina y propiedades mecánicas del material compuesto resultante. Se parte de un epígrafe sobre densidad del material compuesto, que recoge su variación atendiendo al tipo de tratamiento que ha experimentado la fibra antes de incorporarla a la matriz fenólica de aquél.

5.3.1 Densidad

Al introducir las fibras celulósicas como refuerzo se reduce la densidad de los materiales compuestos debido a la ligereza de las fibras (tienen una densidad lineal de 1,7 dtex, o gramos por cada 10.000 metros de fibra). En la Tabla 5.2 se recogen las densidades de los materiales compuestos reforzados con el 3 % de fibras celulósicas, sin modificar y modificadas por diferentes tratamientos (ver condiciones en la Tabla 5.1). Se incluye, asimismo, la densidad de la matriz fenólica antes de ser reforzada con las fibras celulósicas.

Tabla 5.2. Densidad de los materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras celulósicas modificadas con distintos tratamientos.

Material compuesto	Densidad (g/cm³)
Matriz fenólica	1,04
MC-3%F(sin modificar)	0,89
MC-3%F(NaOH1%)	0,88
MC-3%F(NaOH5%)	0,87
MC-3%F(SilanoAPS)	0,97
MC-3%F(SilanoAAPS)	0,91
MC-3%F(NaOH1%+SiAPS)	0,85
MC-3%F(NaOH1%+SiAAPS)	0,88
MC-3%F(NaOH5%+SiAPS)	0,87
MC-3%F(NaOH5%+SiAAPS)	0,89

La densidad del material compuesto que contiene el 3 % de fibra sin modificar (MC-3%F(sin modificar)) se reduce un 14 % en relación al material sin reforzar (matriz fenólica). En cuanto a los materiales compuestos que incorporan fibras modificadas, los tratamientos con NaOH (MC-3%F(NaOH1%) y MC-3%F(NaOH5%)) reducen aún más la densidad de los materiales compuestos resultantes en relación al MC-3%F(sin modificar). Esta reducción de la densidad podría deberse al hinchamiento de las fibras que se produce con el tratamiento de mercerización.

El tratamiento de las fibras con silanos (MC-3%F(SilanoAPS) y MC-3%F(SilanoAAPS)) aumenta la densidad de los materiales compuestos resultantes respecto al MC-3%F(sin modificar), quedando comprendida su densidad entre la de la matriz fenólica y la del material compuesto reforzado con fibra sin modificar. Este aumento de la densidad de los materiales compuestos podría estar relacionado con el incremento de la densidad de las fibras tras su tratamiento con silanos. Mencionar que la densidad de los silanos APS y AAPS es de 1,027 y 1,028 g/cm³, respectivamente.

Los materiales compuestos que incorporan fibras modificadas mediante un tratamiento combinado de NaOH y silanos tienen, en general, densidades inferiores al material con fibras sin modificar. Estas densidades quedan comprendidas, por término medio, entre las de los materiales que incorporan fibras tratadas por mercerización y con silanos. El valor de la densidad de los materiales que incorporan fibras tratadas simultáneamente por dos vías, mercerización y silano, pone de manifiesto que

predomina la aportación del hinchamiento del refuerzo (menor densidad) frente al empleo de silanos (mayor densidad).

5.3.2 Mojabilidad fibra-resina fenólica

La Figura 5.2 muestra la evolución con el tiempo del ángulo de contacto que se forma entre una gota de la resina fenólica que forma parte, junto con el endurecedor, de la matriz del material compuesto, y distintas fibras celulósicas que constituyen el refuerzo del mismo, antes y después de su modificación con distintos tratamientos.

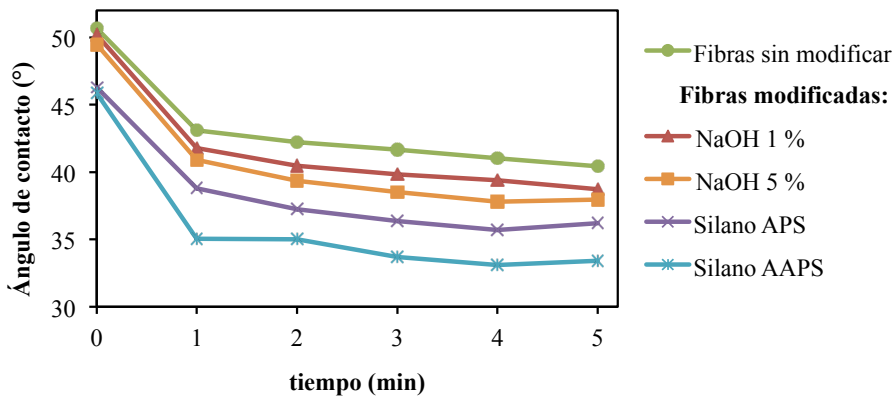


Figura 5.2. Ángulos de contacto matriz (resina fenólica)-refuerzo (fibras celulósicas) en función del tiempo de contacto.

En la Figura 5.2 se observa en todos los casos una reducción del ángulo de contacto medido con el tiempo, fenómeno asociado a una adsorción progresiva de la resina por las distintas fibras. Los ángulos de contacto caen desde los 45-50 ° al comienzo del experimento ($t = 0$) hasta los 33-40 ° ($t = 5$ min) para las diferentes fibras. Si el análisis se centra exclusivamente en las fibras modificadas, en la Figura 5.2 se aprecia que todos los tratamientos de las fibras estudiados producen una reducción del ángulo de contacto respecto a la fibra sin modificar, y con ello una mejora de la compatibilidad entre dichas fibras y la matriz fenólica a la que se incorporan para formular los materiales compuestos. Los tratamientos con NaOH al 1 y 5 % reducen el ángulo de contacto desde los 40 ° ($t = 5$ min) de las fibras sin modificar hasta aproximadamente los 38 °, mientras que los tratamientos con los silanos APS y AAPS reducen el ángulo de contacto hasta valores de 36 y 33 °, respectivamente. Las fibras modificadas con el

silano AAPS muestran las mejores propiedades de mojabilidad con la resina resol, reduciéndose el ángulo de contacto en torno al 17 % en relación con el de las fibras sin tratar.

La Figura 5.3 muestra, a modo de ejemplo, algunas de las gotas y ángulos de contacto formados entre la resina fenólica y la fibra de celulosa. Se observa, asimismo, la reducción del ángulo de contacto con las modificaciones de las fibras que se ha mencionado. Algunos autores, como Silva y Al-Qureshi (1999), han descrito reducciones similares en el ángulo de contacto fibra-matriz tras el tratamiento de las fibras. En su caso trataron fibras de sisal con NaOH con objeto de mejorar su compatibilidad con una resina epoxi.

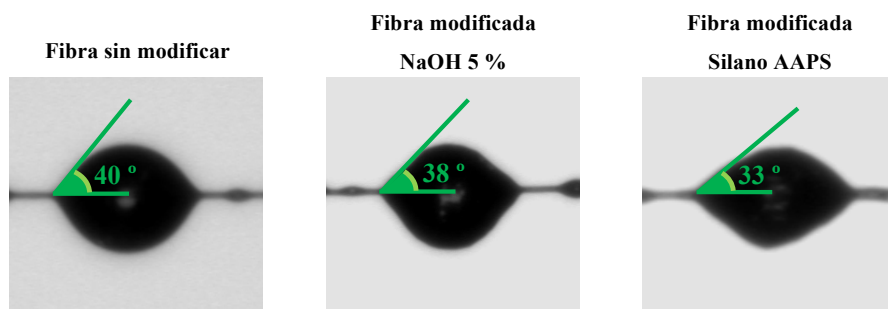


Figura 5.3. Gotas y ángulos de contacto entre distintas fibras celulósicas y la resina fenólica.

5.3.3 Propiedades mecánicas

En este apartado se analizan las propiedades mecánicas de tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras celulósicas sin modificar y modificadas por los distintos tratamientos estudiados. Algunas de las variaciones encontradas en las propiedades mecánicas del material compuesto tratan de explicarse en el siguiente epígrafe mediante imágenes SEM de sus superficies de fractura tras los ensayos de tracción y flexión.

La Figura 5.4 muestra los módulos elásticos de tracción (Young) y flexión de los materiales compuestos reforzados que se obtienen tras los correspondientes ensayos mecánicos. Se incluyen tanto las propiedades absolutas, obtenidas por medida directa,

como las relativas, referidas a la densidad de las muestras. Las diferencias encontradas entre los valores absolutos y relativos se deben a la ligereza de las fibras celulósicas empleadas, que reduce la densidad de los materiales compuestos, incrementando de esta forma los valores de sus propiedades mecánicas relativas. Las líneas horizontales punteadas de la Figura 5.4 se corresponden con los módulos elásticos absolutos de la matriz fenólica, que se toman como referencia para comparar los diferentes materiales. Se incluyen, asimismo, los valores de la desviación estándar calculados a partir de las cinco probetas de cada una de las muestras. Debe destacarse que el coeficiente de variación, calculado como el cociente entre la desviación estándar y la media, en todos los casos es menor al 10 %.

En la Figura 5.4a se observa que el módulo de Young de los materiales aumenta al incorporar la fibra de celulosa en la matriz fenólica. De este modo, el módulo de Young pasa de los 835,04 MPa del material sin reforzar (matriz fenólica) a los 887,72 MPa del material compuesto reforzado con un 3 % de fibra celulósica sin modificar (MC-3%F(sin modificar)). Las fibras celulósicas contribuyen a aumentar la rigidez del material (y así su módulo de Young), soportando una parte importante de la tensión mecánica del mismo (Barbero, 1999). El módulo de Young de las fibras celulósicas es de unos 11 GPa (Zeronian, 1991; Adusumali *et al.*, 2006), muy superior al módulo de la matriz fenólica, que tiene un valor de 835,04 MPa. Esto explica una vez más la mejora del módulo de Young encontrada al incorporar las fibras celulósicas a la matriz fenólica. Sreekala *et al.* (2000) y Joseph *et al.* (2002) encontraron mejoras similares en el módulo de Young al introducir fibras celulósicas en matrices fenólicas.

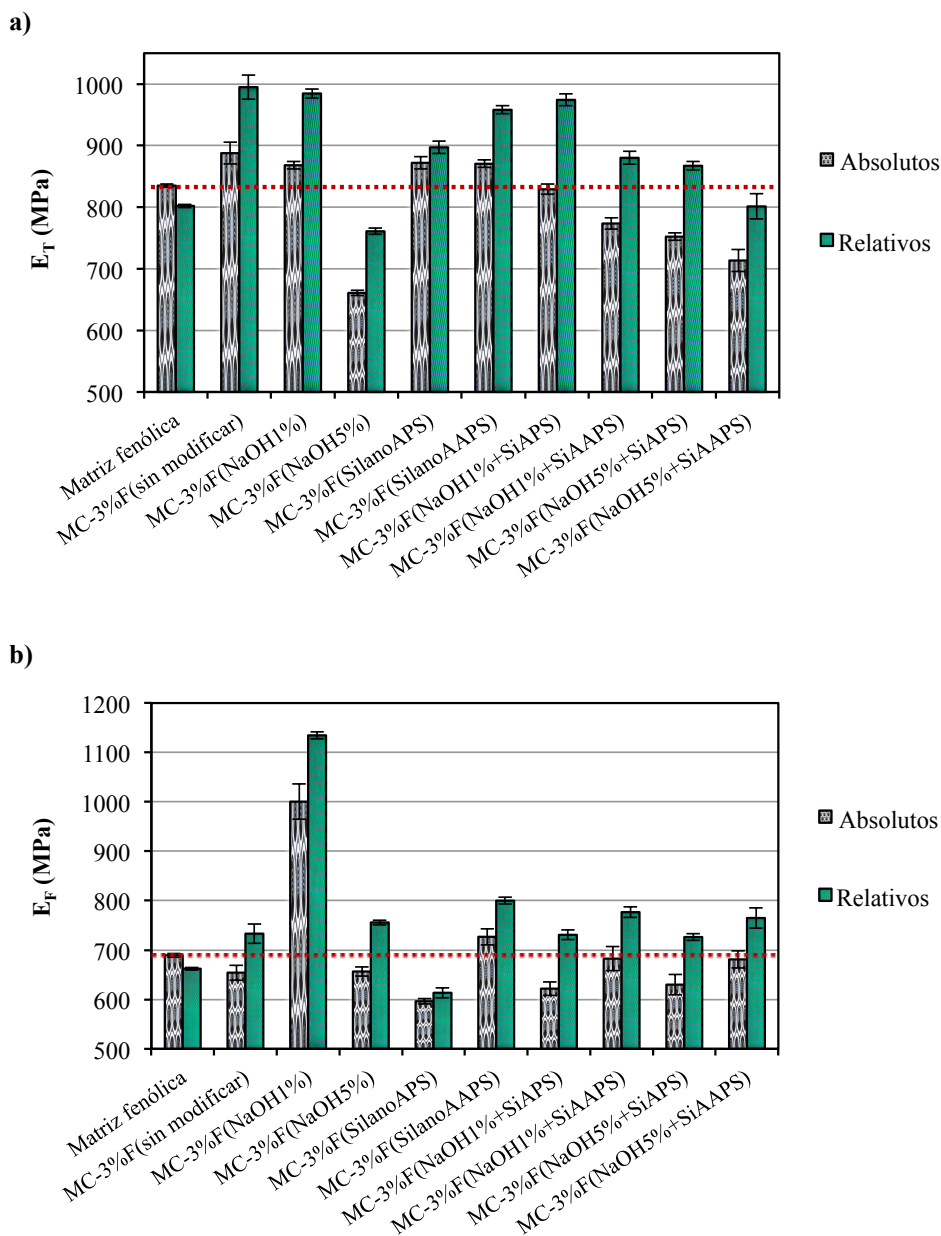


Figura 5.4. a) Módulo de Young y b) módulo elástico de flexión de materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras celulósicas.

Siguiendo con el módulo de Young de los materiales compuestos reforzados, los que poseen módulos superiores al de la matriz fenólica son el material con fibras sin modificar (MC-3%F(sin modificar)) y los materiales reforzados con fibras tratadas con NaOH al 1 % (MC-3%F(NaOH1%)), con el silano APS (MC-3%F(SilanoAPS)) y con

el silano AAPS (MC-3%F(Silano AAPS)). Con el resto de los tratamientos de las fibras estudiados, NaOH al 5 % y cualquiera de las combinaciones de NaOH + Silano, el módulo de Young del material compuesto obtenido se mantiene, e incluso se reduce, respecto al de la matriz fenólica. Esta caída de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos con algunas de las modificaciones de las fibras se explica en el siguiente epígrafe con ayuda de la observación de las fotografías de SEM.

En la Figura 5.4b se observa una caída del módulo elástico de flexión de los materiales con la incorporación de las fibras celulósicas como refuerzo. De este modo, el módulo elástico pasa de los 689,46 MPa de la matriz fenólica a los 654,26 MPa del material compuesto reforzado con el 3 % de fibra celulósica sin modificar (MC-3%F(sin modificar)). Joseph *et al.* (2002) encontraron una reducción similar de dicha propiedad con la incorporación de fibras celulósicas a una matriz fenólica, que atribuyeron a la formación de oquedades en el material al introducir dichas fibras. Las tendencias encontradas en los módulos de elasticidad en tracción y flexión con la incorporación de las fibras a la matriz fenólica son distintas: el módulo de Young aumenta con dicha incorporación (Figura 5.4a) y el módulo elástico de flexión se reduce (Figura 5.4b). Esta diferencia se debe a que las oquedades que se forman en el material al incorporar las fibras celulósicas afectan más a las propiedades de flexión que a las de tracción (Graupner y Mussig, 2011).

En relación con este punto destaca el material compuesto reforzado con fibras tratadas con 1 % de NaOH (MC-3%F(NaOH1%)), cuyo módulo de elasticidad en flexión supera en un 45 % al del material sin reforzar (matriz). Este incremento de las propiedades mecánicas del material se debe al tratamiento alcalino de las fibras, que mejora la unión interfacial fibra-matriz y da lugar a sitios adicionales de unión mecánica (Chand y Rohatgi, 1986; Bisanda y Ansell, 1991; Gassan y Bledzki, 1999; Maya *et al.*, 2008). Destaca, por otro lado, que el empleo de una concentración de NaOH del 5 % reduce las propiedades mecánicas de los materiales compuestos resultantes. Por encima de una concentración dada de NaOH, las fibras pueden debilitarse e incluso degradarse, reduciéndose las propiedades de los materiales compuestos reforzados con dichas fibras (Rokbi *et al.*, 2011). Otros investigadores han encontrado esta misma tendencia en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos con el incremento del porcentaje

de NaOH empleado en la modificación de las fibras celulósicas (Mwaikambo y Ansell, 2002; Carvalho, 2005; Gu, 2009).

La incorporación de fibras celulósicas tratadas con el silano AAPS a la matriz fenólica propicia el incremento del módulo elástico de flexión desde los 654,26 MPa de la matriz fenólica a los 726,86 MPa del material compuesto reforzado con un 3 % de las fibras modificadas con el citado tratamiento (MC-3%F(SilanoAAPS)). Así, se empiezan a encontrar los primeros signos de que el silano AAPS es un agente de acoplamiento eficaz entre las fibras de celulosa tipo viscosa empleadas y la matriz fenólica.

La Figura 5.5 muestra la tensión máxima de los materiales compuestos en los ensayos mecánicos de tracción y flexión. Las tendencias encontradas en esta propiedad con la incorporación de las fibras celulósicas en la matriz fenólica son similares a las descritas con anterioridad para los módulos elásticos. La tensión máxima en tracción aumenta (14 %) desde los 13,28 MPa de la matriz hasta los 15,09 MPa del MC-3%F(sin modificar). Esta mejora de la tensión máxima se debe al efecto reforzante de las fibras, con el consecuente aumento de la rigidez de los materiales en general (Barbero, 1999), opinión corroborada por otros investigadores para el caso que nos ocupa, los materiales compuestos fenólicos reforzados con fibras celulósicas (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*; 2002; Milanese *et al.*, 2011).

La influencia de las modificaciones de las fibras sobre la tensión máxima del material compuesto es similar a la descrita para el módulo elástico del mismo, a excepción del material reforzado con fibras celulósicas tratadas con NaOH al 1 %. Se obtienen mejoras del 11 y 25 % en la tensión máxima en tracción en los materiales compuestos reforzados con las fibras modificadas con los silanos APS y AAPS (MC-3%F(SilanoAPS) y MC-3%F(SilanoAAPS)) en relación con la tensión máxima de la matriz fenólica. Esta mejora se debe a que los silanos actúan como agentes de acoplamiento estableciendo interacciones químicas entre la matriz fenólica y las fibras celulósicas, mejorando su compatibilidad y adhesión (Bledzki y Gassan, 1999; Herrera-Franco y Valadez-González, 2005). La tensión máxima del material compuesto con fibras tratadas con NaOH al 1 % es similar a la de la matriz fenólica, a diferencia de la tendencia encontrada para el módulo de Young, que aumenta con la citada modificación

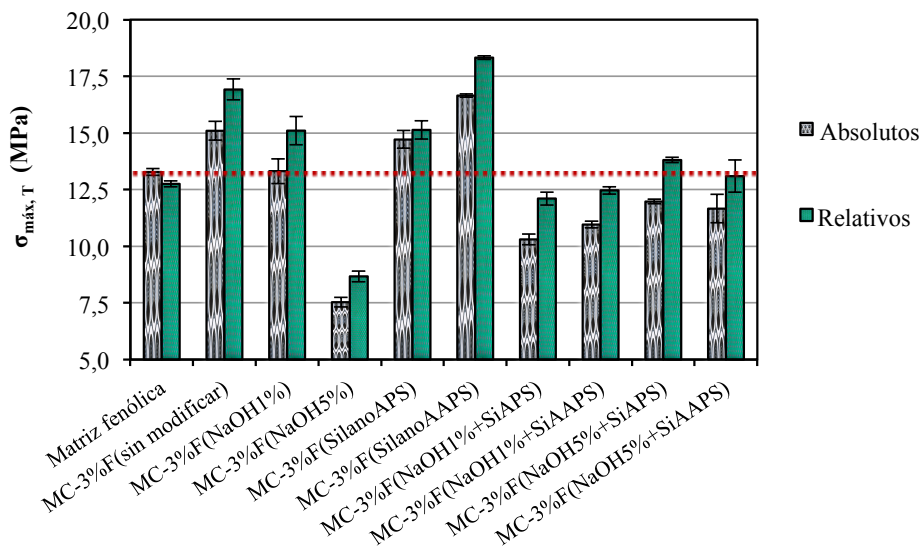
de las fibras. Esta diferencia se debe a que las oquedades que posee el material reforzado con fibras tratadas con NaOH al 1 % tienen una influencia mayor sobre la tensión máxima que sobre el módulo de Young (Duhovic *et al.*, 2009).

La reducción de la tensión máxima encontrada en los ensayos de tracción para los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas con NaOH al 5 % (MC-3%F(NaOH5%)) o con las distintas combinaciones de NaOH y silanos podría deberse a la presencia de oquedades en los materiales compuestos reforzados con dichas fibras originadas por problemas de adhesión fibra-matriz o, incluso, debidas a un deficiente desmoldeado (Milanese *et al.*, 2011). La posible presencia de estas discontinuidades en el material se confirma posteriormente mediante SEM.

En la Figura 5.5b se muestra la tensión máxima de los materiales compuestos en los ensayos de flexión. Dicha propiedad, de forma similar al módulo elástico en flexión (Figura 5.4b), se reduce con la incorporación de las fibras a la matriz fenólica, de los 24,20 a los 23,39 MPa del MC-3%F(sin modificar) debido a la formación de oquedades en el material (Joseph *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2009). Se observan, por otro lado, mejoras del 4 y 12 % de la tensión máxima de los materiales compuestos reforzados con las fibras modificadas con el silano AAPS (MC-3%F(SilanoAAPS)) y con NaOH al 1 % (MC-3%F(NaOH1%)), respecto a la de la matriz fenólica. De nuevo destacan, al igual que sucedía en el módulo elástico de flexión del material, el tratamiento con NaOH al 1 % y la modificación con el silano AAPS como tratamientos que mejoran sus propiedades de tensión máxima en flexión.

Comparando los valores de la tensión máxima en los ensayos de tracción (Figura 5.5a) con los de los ensayos de flexión (Figura 5.5b), se observa que en todos los materiales la tensión máxima en flexión es superior a la de tracción. Este efecto ha sido obtenido por otros investigadores, como Mieck *et al.* (2000) y Graupner y Mussig (2011).

a)



b)

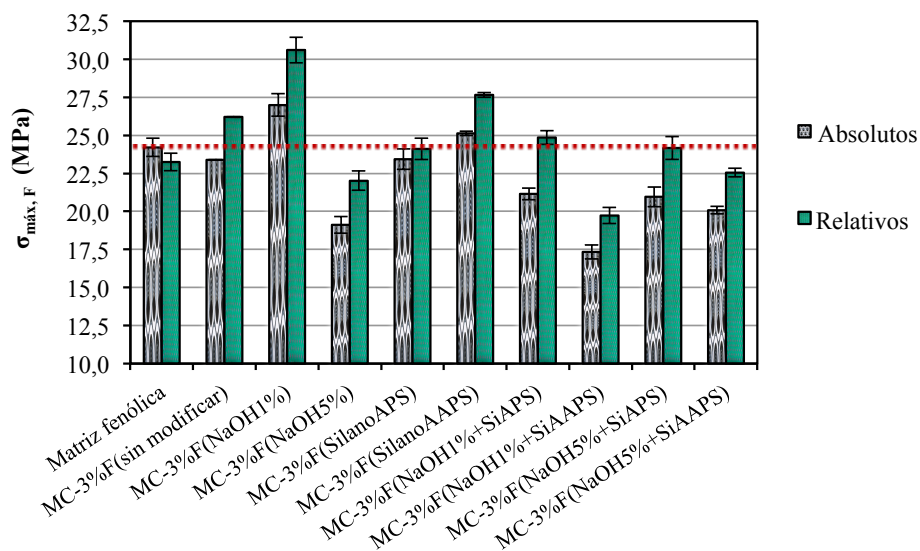


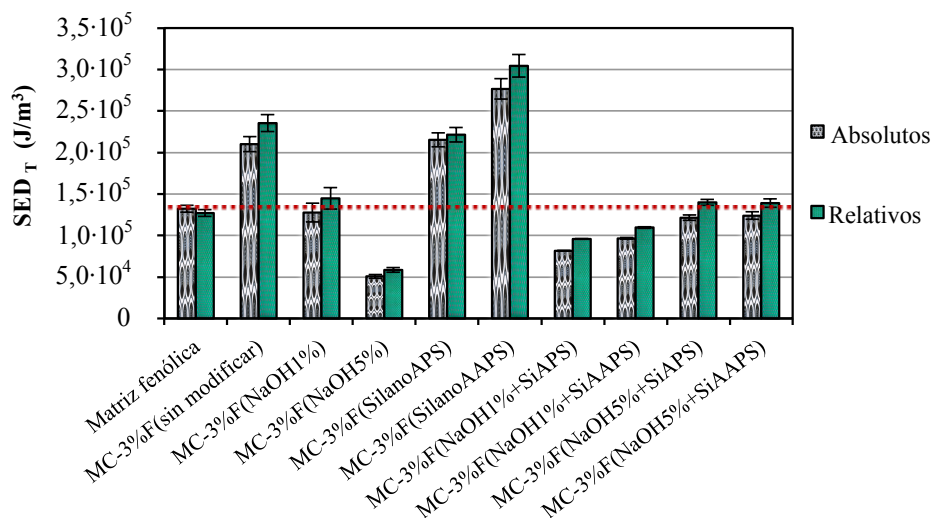
Figura 5.5. Tensión máxima de materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras.
a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

En la Figura 5.6 se muestran los resultados de la densidad de energía de deformación (SED) de los materiales compuestos en ensayos mecánicos de tracción y flexión. Las tendencias encontradas son similares a las ya descritas para el módulo

elástico y la tensión máxima. La incorporación de fibras celulósicas en la matriz fenólica produce un incremento del 59 % de la densidad de energía de deformación en tracción y una reducción del 11 % de esta misma propiedad en flexión, respecto a los $1,3 \cdot 10^5$ y $2,5 \cdot 10^5$ J/m³ de sus valores equivalentes de la matriz fenólica.

Los tratamientos con NaOH al 1 % y con el silano AAPS mejoran las propiedades del material en flexión. En el primer caso, se potencia la adhesión fibra-matriz del compuesto, creándose anclajes adicionales para la unión mecánica de ambas fases (Chand y Rohatgi, 1986; Bisanda y Ansell, 1991; Gassan y Bledzki, 1999). En el segundo caso, el silano AAPS actúa como agente de acoplamiento entre las fibras y la matriz fenólica (Bledzki y Gassan, 1999; Herrera-Franco y Valadez-González, 2005). En los ensayos de tracción tanto el silano AAPS como el APS producen mejoras de la densidad de energía de deformación de los materiales.

a)



b)

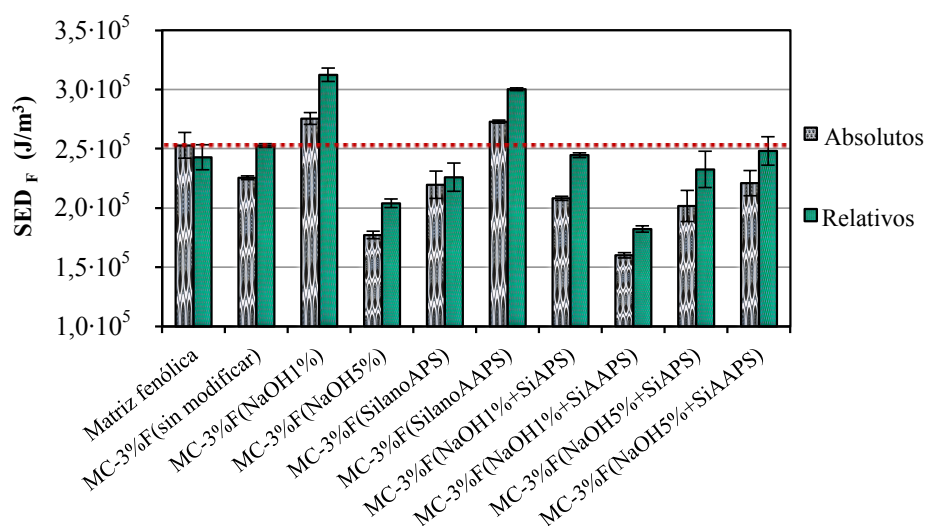


Figura 5.6. Densidad de energía de deformación de materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras celulósicas. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

En la Figura 5.7a se aprecia como la deformación máxima de los materiales compuestos MC-3%F(sin modificar), MC-3%F(SilanoAPS) y MC-3%F(SilanoAAPS) en tracción aumenta un 26, 30 y 51 % respecto a la deformación de la matriz fenólica (1,86 %). Este incremento de la deformación máxima de los materiales compuestos, que

se debe al aumento del carácter dúctil de los mismos en detrimento de su fragilidad, ha sido descrito para materiales compuestos fenólicos similares a los de este trabajo (Sreekala *et al.*, 2000; Milanese *et al.*, 2011). No se obtienen mejoras significativas en los ensayos de flexión (Figura 5.7b).

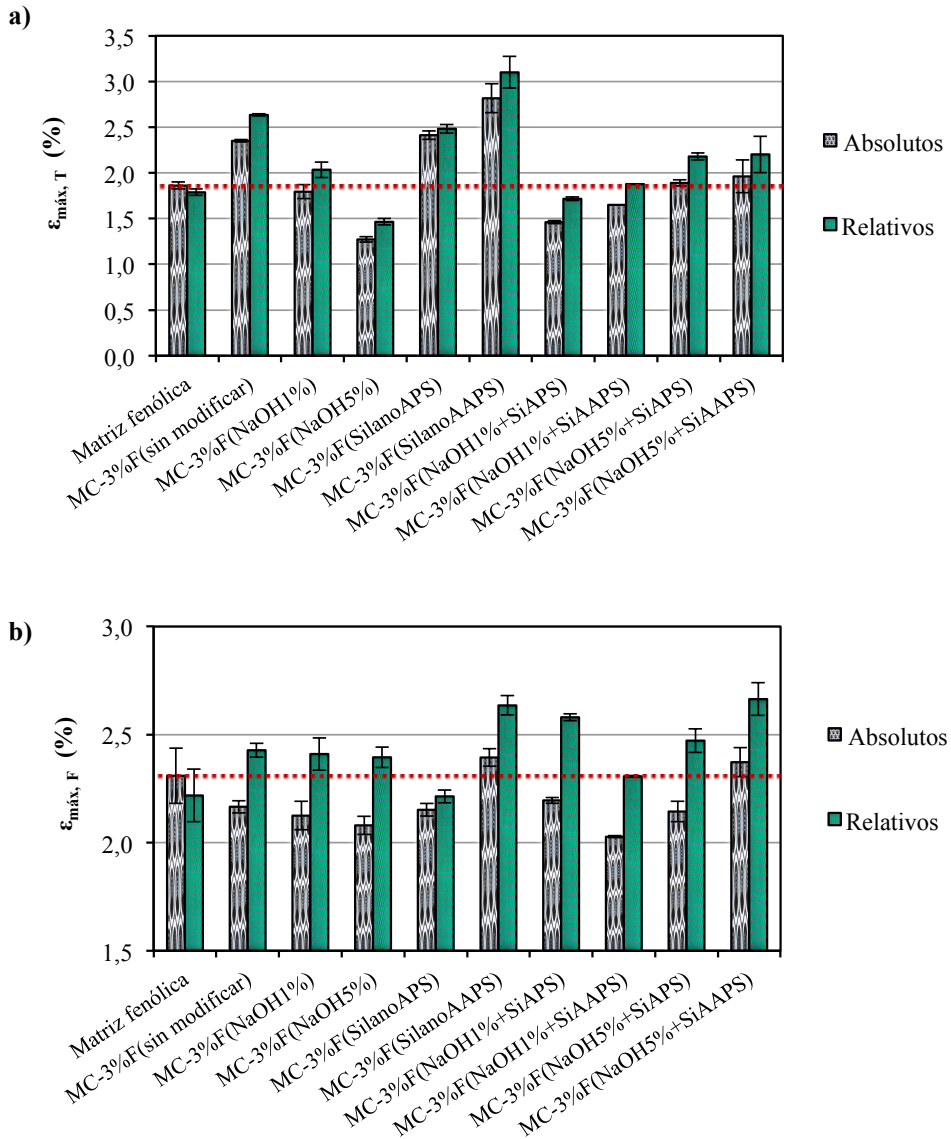


Figura 5.7. Deformación máxima de materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras.
a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

Tras el estudio de la influencia de las distintas modificaciones de las fibras sobre las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados puede concluirse que los dos tratamientos más eficaces para la mejora de dichas propiedades mecánicas son el tratamiento de las fibras celulósicas con NaOH al 1 % y el empleo del silano AAPS como agente de acoplamiento fibra-matriz. El primero mejora en gran medida las propiedades de flexión de los materiales compuestos, mientras que el segundo mejora tanto sus propiedades de tracción como las de flexión.

5.3.4 Interfase fibra-matriz

La interfase tiene propiedades únicas en cada material compuesto, por lo que su análisis es fundamental en los diferentes casos. Una forma de caracterizar la interfase de un material compuesto es analizar la superficie creada en su fractura mediante observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La Figura 5.8 muestra imágenes SEM del material compuesto reforzado con el 3 % de fibras celulósicas sin modificar (MC-3%F(sin modificar)). En la fotografía realizada con menos aumentos, situada a la izquierda, se aprecia la distribución al azar de las fibras celulósicas. En las imágenes tomadas con más aumentos (central y derecha) se observan huecos entre las fibras de celulosa y la matriz fenólica y no se aprecia ningún resto de dicha matriz adherida a las fibras, lo que refleja la pobre adhesión interfacial entre las fibras celulósicas de tipo viscosa sin modificar y la matriz fenólica (Milanese *et al.*, 2011). La pobre o nula adhesión se encuentra con más asiduidad en estas fibras regeneradas, que tienen una superficie lisa, que en las fibras naturales, cuya superficie rugosa hace que se adhieran mejor a la matriz (Bledzki y Jaszkievicz, 2010).

Adicionalmente, en la imagen central de la Figura 5.8 se muestra uno de los huecos formados cuando una fibra que no presenta buena adhesión con la matriz se separa de la misma. Este efecto se denomina comúnmente en inglés “*debonding*” y es el resultado de una mala transferencia de tensiones entre la matriz y las fibras (Herrera-Franco y Valadez-González, 2005). La superficie lisa de las fibras celulósicas de tipo viscosa predispone a la aparición del citado efecto en los materiales compuestos.

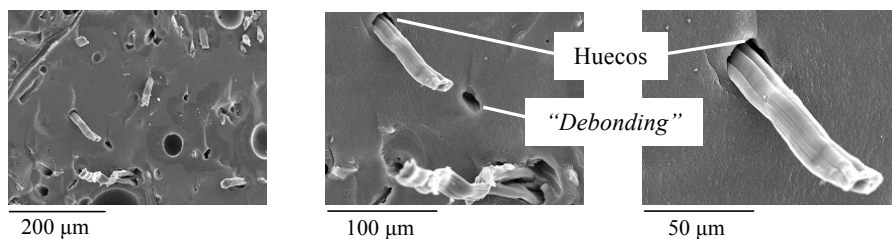


Figura 5.8. Imágenes SEM del material compuesto MC-3%F(sin modificar).

La Figura 5.9 muestra las imágenes SEM de los materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras celulósicas tratadas con NaOH al 1 y 5 % (MC-3%F(NaOH1%) y MC-3%F(NaOH5%)). En el MC-3%F(NaOH1%) se observa el hinchamiento de las fibras que produce la modificación con NaOH (epígrafe 3.2.3.3), fenómeno que pudiera justificar un menor tamaño de los huecos que se forman entre la fibra y la matriz. Un comportamiento similar fue descrito por Liu *et al.* (2009) tras el tratamiento de fibras de yute con NaOH al 2 % para su incorporación como refuerzo a una matriz de poli(succinato de butileno).

En el MC-3%F(NaOH5%), sin embargo, se observan huecos de gran tamaño entre las fibras y la matriz fenólica, que se deben a la pérdida de agua de las fibras durante el curado del material (Bledzki y Gassan, 1999). Como las fibras celulósicas estaban muy hinchadas tras el tratamiento con NaOH al 5 %, la retracción de las mismas al secarse produce grandes huecos en los materiales compuestos. El contenido elevado de agua en las fibras celulósicas, generalmente comprendido entre un 5 y un 20 %, es pues el responsable de los huecos que aparecen en torno a las fibras en los materiales compuestos (Figura 5.9), que causan la reducción de sus propiedades mecánicas (Li *et al.*, 2000; Mishra *et al.*, 2004). Los huecos alrededor de las fibras celulósicas de este material actúan como puntos de concentración de estrés y son los responsables de la propagación de la fractura durante los ensayos mecánicos de los materiales (Milanese *et al.*, 2011). Las propiedades mecánicas del MC-3%F(NaOH5%) dadas en el epígrafe 5.3.3 son entre un 5 % (en el caso del módulo de flexión) y un 62 % (en la densidad de energía de deformación en tracción) inferiores a las de la matriz fenólica.

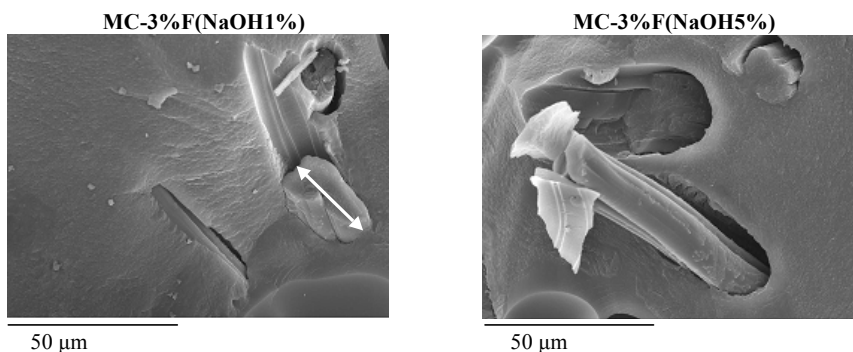


Figura 5.9. Imágenes SEM de materiales compuestos reforzados con el 3 % de fibras celulósicas modificadas con distintos porcentajes de NaOH.

En la Figura 5.10 se muestra el efecto que produce la modificación de las fibras celulósicas con los silanos APS y AAPS sobre las interfases entre dichas fibras y la matriz fenólica. Se aprecia, en ambos casos, que la modificación de las fibras produce una mejora significativa de la adhesión fibra-matriz, desapareciendo por completo los huecos en la interfase y el “*debonding*”. Además, parte de la matriz fenólica queda adherida a la superficie de las fibras celulósicas, lo que indica de nuevo un buen contacto fibra-matriz (Herrera-Franco y Valadez-González, 2005).

Puede decirse, de este modo, que el tratamiento con silanos mejora la compatibilidad fibra-matriz, llevando a la formación de interfases más cohesivas. Mejoras similares de la adhesión interfacial con el tratamiento de las fibras celulósicas mediante agentes de acoplamiento fueron observadas mediante SEM por autores como Xue *et al.* (2007), para materiales de matriz de polipropileno modificado con anhídrido maleico reforzados con paja, Liu *et al.* (2009), para materiales compuestos de matriz de poli(succinato de butileno) reforzados con fibras de yute tratadas con el silano γ -metacrilo xipropiltrimetoxisilano (MPS), o por Kabir *et al.* (2011), que incorporaron fibras de cáñamo modificadas con siloxano a una matriz de poliéster insaturado.

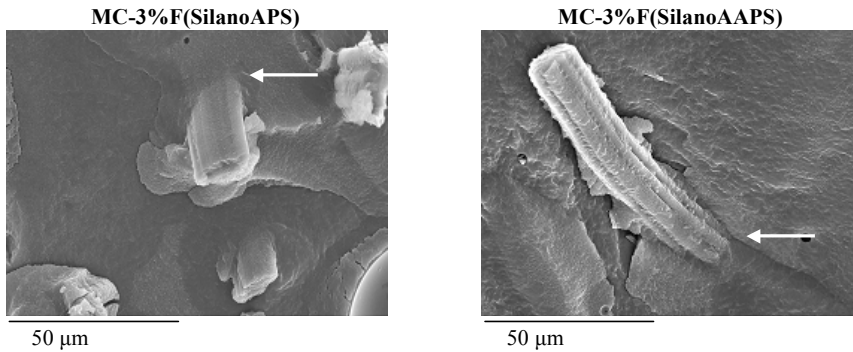


Figura 5.10. Imágenes SEM de materiales compuestos reforzados con el 3 % de fibras celulósicas modificadas con los silanos APS y AAPS.

En la Figura 5.11 se muestra el efecto de los tratamientos combinados NaOH + Silano de las fibras celulósicas sobre la adhesión interfacial fibra-matriz de los materiales compuestos a los que se incorporan. En los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas con NaOH al 1 % y cualquiera de los dos silanos (primera fila de la figura) se observa una buena compatibilidad fibra-matriz. Este comportamiento coincide con las mejoras en la interfase fibra-matriz comentadas con anterioridad al aplicarse por separado los tratamientos de las fibras con NaOH al 1 % o con los silanos APS y AAPS. Sin embargo, esta aparente buena adhesión interfacial no se corresponde con las pobres propiedades mecánicas encontradas para estos materiales compuestos en el epígrafe anterior. Esto se debe a que, aunque la adhesión fibra-matriz mejora con la modificación de las fibras según se ha comprobado por SEM, éstas podrían verse degradadas por el tratamiento combinado NaOH + Silanos y reducirse con ello las propiedades mecánicas de los materiales compuestos resultantes. Esta misma disparidad entre las propiedades morfológicas y mecánicas de los materiales compuestos fue descrita por Megiatto *et al.* (2007), que modificaron fibras de sisal mediante oxidación con dióxido de cloro y posterior tratamiento con alcohol furfuril (también un tratamiento combinado).

En los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas con NaOH al 5 % y los silanos, por el contrario, se aprecia una pobre adhesión en la interfase fibra-matriz (segunda fila de la Figura 5.11). Este comportamiento es similar al anteriormente comentado para los materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas tratadas con NaOH al 5 %, en los que la pérdida de agua de las fibras durante el curado del

material deja unos huecos de gran tamaño en la interfase fibra-matriz, causantes de la reducción de las propiedades mecánicas del material (Bledzki y Gassan, 1999).

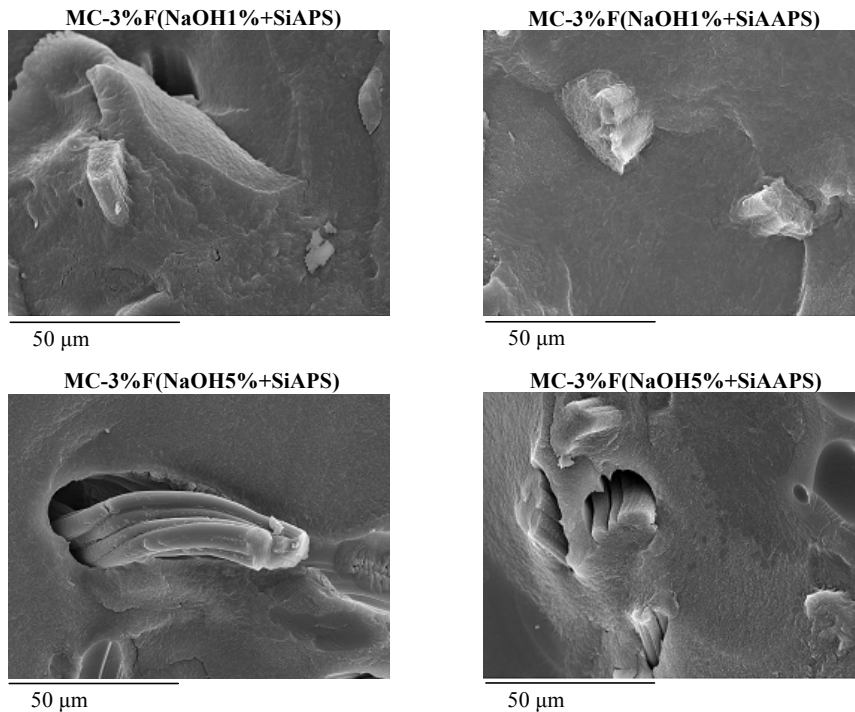


Figura 5.11. Imágenes SEM de materiales compuestos reforzados con el 3 % de fibras celulósicas modificadas con tratamientos combinados NaOH + Silano.

5.3.5 Tratamientos de las fibras propuestos

Tras analizar la mojabilidad entre las fibras modificadas por distintos tratamientos y la resina fenólica (apartado 5.3.2), las propiedades mecánicas en tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con dichas fibras (apartado 5.3.3) y estudiar la adhesión interfacial fibra-matriz de los distintos materiales mediante SEM (apartado 5.3.4), se han seleccionado como tratamientos más eficaces de las fibras celulósicas los siguientes:

- Tratamiento de mercerización:

NaOH al 1 % durante 120 min (MC-3%F(NaOH1%)).

- Tratamiento con silanos:

Silano AAPS al 1,5 % durante 100 min (MC-3%F(SilanoAAPS)).

Ambas modificaciones de las fibras, que mejoran la compatibilidad fibra-resina según las medidas de ángulo de contacto y las imágenes SEM, llevan a materiales compuestos con propiedades mecánicas en tracción y/o flexión superiores a las de los materiales compuestos reforzados con fibras sin modificar.

5.4 Influencia del porcentaje de fibras en las propiedades de los materiales compuestos

Una vez que se han seleccionado como tratamientos más eficaces de las fibras celulósicas la mercerización con NaOH al 1 % y el empleo del silano AAPS al 1,5 %, se estudia la influencia de la incorporación de distintos porcentajes de dichas fibras modificadas (1, 3, 5 y 7 %) sobre las propiedades de los materiales compuestos reforzados. La Tabla 5.3 muestra los experimentos que se realizan para este estudio.

Tabla 5.3. Estructura experimental del estudio de la influencia del porcentaje de fibra sobre las propiedades de los materiales compuestos reforzados.

nº Exp.	Tratamiento de las fibras	Fibra (%)	Material compuesto
1	Sin tratamiento	0	Matriz fenólica
2	Sin tratamiento	1	MC-1%F(sin modificar)
3	1 % NaOH, 120 min		MC-1%F(NaOH1%)
4	1,5 % silano AAPS, 100 min		MC-1%F(Silano AAPS)
5	Sin tratamiento	3	MC-3%F(sin modificar)
6	1 % NaOH, 120 min		MC-3%F(NaOH1%)
7	1,5 % silano AAPS, 100 min		MC-3%F(Silano AAPS)
8	Sin tratamiento	5	MC-5%F(sin modificar)
9	1 % NaOH, 120 min		MC-5%F(NaOH1%)
10	1,5 % silano AAPS, 100 min		MC-5%F(Silano AAPS)
11	Sin tratamiento	7	MC-7%F(sin modificar)
12	1 % NaOH, 120 min		MC-7%F(NaOH1%)
13	1,5 % silano AAPS, 100 min		MC-7%F(Silano AAPS)

Entre los factores que pueden influir en las propiedades de los materiales compuestos reforzados con fibras el contenido de dicha fibra en los mismos es uno de los más destacables. En general puede decirse que las propiedades de los materiales compuestos mejoran con el aumento del porcentaje de fibra. Aun así, no se puede hablar de una regla general: hay que estudiar las propiedades de cada sistema con detalle para seleccionar el porcentaje de refuerzo más adecuado al respecto (Ku *et al.*, 2011).

5.4.1 Densidad

La Figura 5.12 muestra la densidad de los materiales compuestos reforzados con el 1, 3, 5 y 7 % de fibras celulósicas, antes y después de su tratamiento con NaOH al 1 % y con el silano AAPS. Se observa que al introducir cualquiera de los porcentajes de fibra en la formulación del material compuesto, antes o después de su tratamiento, la densidad del mismo se reduce respecto a la de la matriz (material sin reforzar) debido a la baja densidad de las fibras celulósicas incorporadas (su peso es de 1,7 g por cada 10.000 m).

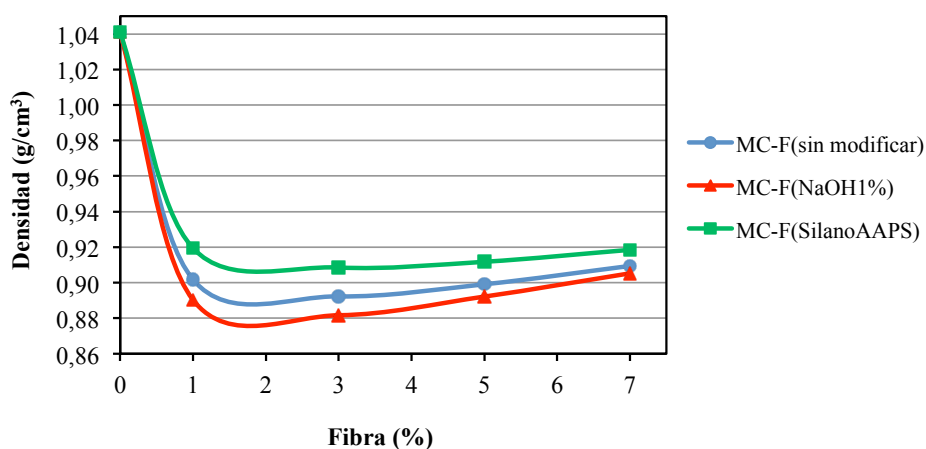


Figura 5.12. Densidad de los materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras celulósicas sin modificar y tratadas con NaOH al 1 % y con el silano AAPS.

Los materiales compuestos que incorporan fibras tratadas con NaOH al 1 % son los que poseen una densidad menor ($\sim 0,89 \text{ g/cm}^3$) para cualquiera de los porcentajes de refuerzo. Este hecho, como ya se comentó en el apartado 5.3.1, podría deberse al

hinchamiento de las fibras durante su mercerización. Los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas con el silano AAPS, por el contrario, son los que poseen una densidad más elevada ($\sim 0,91 \text{ g/cm}^3$). Este aumento podría estar relacionado tanto con el incremento de la densidad de las fibras tras su tratamiento con el silano como con la presencia de menos espacios rellenos de aire ocluido en los materiales.

La influencia del porcentaje de fibra sobre la densidad de los materiales compuestos es despreciable en ambos tratamientos. Si acaso reseñar que el volumen que ocupan las fibras en el seno del material se puede considerar despreciable frente al volumen total del material compuesto. Esto podría explicar el leve aumento de la densidad del material con el porcentaje en peso de fibras en la mezcla.

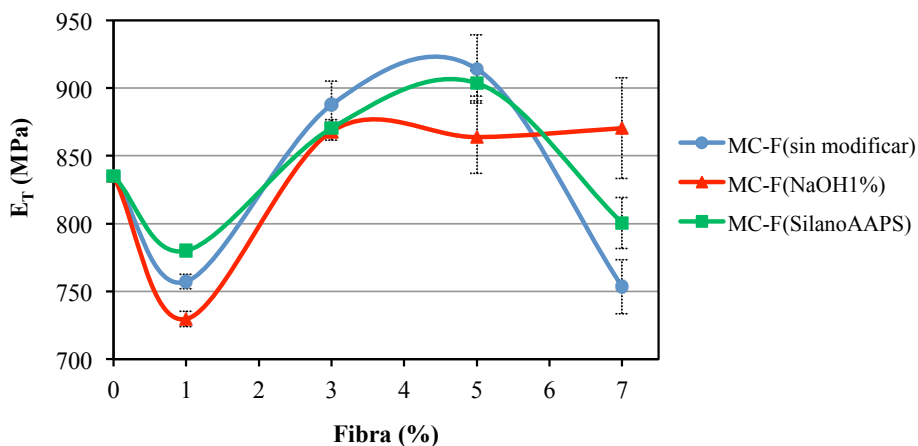
5.4.2 Propiedades mecánicas

Ciertos autores han prestado especial atención al estudio del efecto del contenido de fibras en el material compuesto sobre sus propiedades mecánicas (Joseph *et al.*, 2002; Ahmad *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2009; Bakare *et al.*, 2010; Ku *et al.*, 2011). Con frecuencia se observa que la presencia de fibras como refuerzo de la matriz polimérica eleva la resistencia y el módulo elástico de los materiales compuestos.

A continuación se analizan las propiedades mecánicas en tracción y flexión de los materiales compuestos reforzados con el 1, 3, 5 y 7 % en peso de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS. Se ha optado por representar únicamente los valores de las propiedades absolutas, ya que las tendencias de los valores de las propiedades relativas son muy similares debido a la escasa influencia del porcentaje de fibras sobre la densidad de las muestras (Figura 5.12).

La Figura 5.13 muestra la variación de los módulos elásticos de tracción (Young) y flexión con el porcentaje de fibras de los materiales compuestos reforzados. Se representan en el eje de ordenadas los valores obtenidos para la matriz fenólica (0 % de fibra). Se incluyen, además, los valores de la desviación estándar calculados a partir de los ensayos con las cinco probetas de cada una de las muestras.

a)



b)

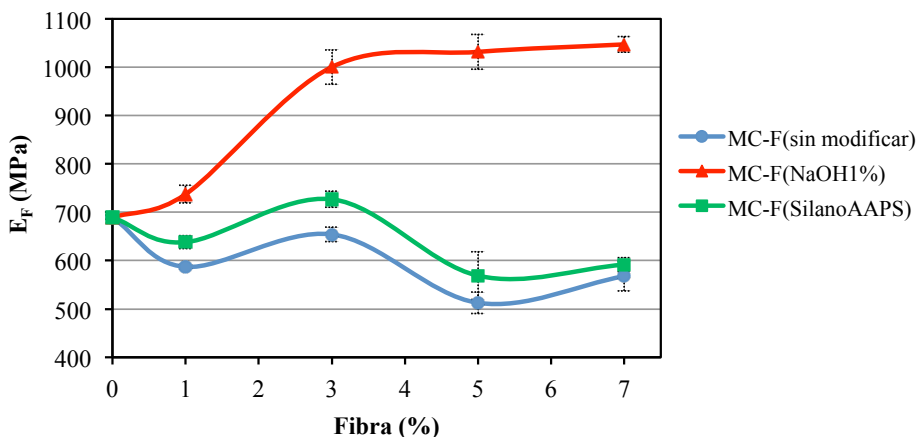


Figura 5.13. a) Módulo de Young y b) módulo elástico de flexión de materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS.

En cuanto al módulo de Young (Figura 5.13a), se observa una reducción de sus valores, respecto a la matriz fenólica, con la incorporación de un 1 % de fibra celulósica en los tres tipos de materiales compuestos estudiados, MC-1%F(sin modificar), MC-1%F(NaOH1%) y MC-1%F(SilanoAAPS). Esta reducción del módulo de Young podría deberse a que la influencia de tan sólo un 1 % de fibra sobre las propiedades mecánicas del material es más perjudicial (por la alteración de la homogeneidad del material compuesto) que beneficiosa (por su carácter reforzante). Dicha hipótesis se

confirma en el apartado 5.4.3 mediante la observación de las imágenes SEM de las superficies de fractura de estos materiales compuestos tras los ensayos mecánicos. Una reducción similar en las propiedades mecánicas de los materiales a bajos porcentajes de fibra fue descrita por Lee *et al.* (2009), también para materiales reforzados con fibras celulósicas.

A partir del 3 % de fibra celulósica, el módulo de Young de los materiales compuestos reforzados es superior al de la matriz fenólica, siendo mayor el efecto del refuerzo que supone la introducción de dicho porcentaje de fibra celulósica en el material compuesto que el de los defectos que se introducen en el mismo (como pequeñas burbujas de aire). Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas con las modificaciones de las fibras. Otros autores, como Herrera-Franco y Valadez-González (2004), tampoco encontraron variaciones en los valores del módulo de Young con el tipo de tratamiento de las fibras, en su caso de materiales compuestos de matriz de polietileno reforzados con fibras de henequén.

Para el 7 % de refuerzo, vuelven a reducirse los valores del módulo de Young de los materiales MC-7%F(sin modificar) y MC-7%F(SilanoAAPS). Al emplear altos porcentajes de fibras como refuerzo aparecen cúmulos de dichas fibras (defectos) que impiden la transferencia de tensiones entre la matriz y las fibras y causan la reducción de las propiedades mecánicas del material (Folkes, 1982; Mohanty *et al.*, 2000a; Brahmakumar *et al.*, 2005). En el caso del MC-F(NaOH1%), el módulo de Young permanece aproximadamente constante para porcentajes de refuerzo superiores al 3 %.

Puede decirse, por tanto, que el módulo de Young de los materiales compuestos estudiados presenta un máximo en relación con el porcentaje de fibra añadido, en el cual la transferencia de tensiones entre la matriz y las fibras es óptima (Figura 5.13a). Este mismo comportamiento ha sido puesto de manifiesto por Hu y Lim (2007), que reforzaron con cáñamo una matriz de ácido poliláctico, Hajnalka *et al.* (2008), que reforzaron con fibra de cáñamo una matriz de polipropileno, Lee *et al.* (2009), que emplearon kenaf y yute como refuerzos de una matriz de polipropileno, Liu *et al.* (2009), que usaron fibras de yute para reforzar una matriz de poli(succinato de butileno), o Bakare *et al.* (2010), que reforzaron con sisal una matriz de poliuretano.

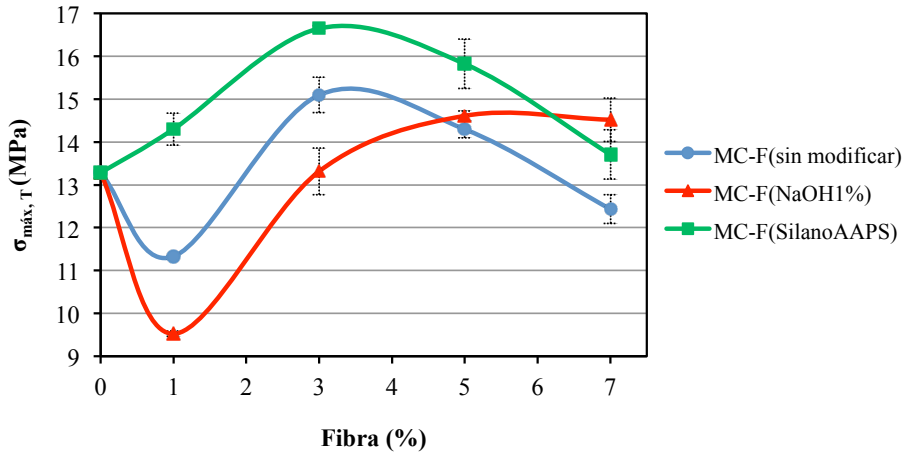
Otros autores, sin embargo, han encontrado módulos de Young crecientes con el porcentaje de fibra, sin alcanzarse un máximo, caso de Joseph *et al.* (2002), que reforzaron una matriz fenólica con fibras de plátano, Facca *et al.* (2007a y b) y Li *et al.* (2009), reforzando matrices de polietileno con madera, lino y fibras de arroz, Khoathane *et al.* (2008), al reforzar una matriz de polipropileno con cáñamo, o Fuqua y Ulven (2008), al reforzar dicha matriz de polipropileno con fibras de coco.

En la Figura 5.13b se observa que la modificación de las fibras con NaOH al 1 % o con el silano AAPS aumenta el módulo elástico de flexión de los materiales compuestos, respecto a los reforzados con fibras sin tratar, para los distintos porcentajes de refuerzo, especialmente en el caso de la modificación con NaOH al 1 %. Los materiales MC-F(sin modificar) y MC-F(SilanoAAPS) presentan un máximo en sus módulos elásticos de flexión para el 3 % de refuerzo, mientras que el módulo del MC-F(NaOH1%) es prácticamente constante a partir de dicho porcentaje.

Aunque el efecto del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades mecánicas de flexión de los materiales compuestos no ha sido tan estudiado como el correspondiente a las propiedades de tracción, algunos autores analizaron el citado efecto sobre algunas de las propiedades de flexión de los materiales compuestos (módulo elástico y tensión máxima). Así, mientras que Joseph *et al.* (2002) encontraron que las propiedades mecánicas de flexión mejoraban con el aumento del porcentaje de refuerzo, Zhang *et al.* (2005b), Lee *et al.* (2009), Liu *et al.* (2009) y Bakare *et al.* (2010) establecieron, de modo similar al caso del presente trabajo, un máximo en las propiedades de flexión de sus materiales compuestos para un porcentaje dado de refuerzo.

La posible justificación respecto a la existencia de este máximo no puede ser muy diferente de la que ya se ha expuesto en relación con los valores máximos encontrados para el módulo de Young de los materiales compuestos, a saber: estos valores corresponden a una solución de compromiso entre bajos porcentajes de fibras, que dan lugar a un producto más heterogéneo que el de partida, y altos porcentajes de fibras, que conducen a aglomeraciones de las mismas dispersas en el seno del material. El máximo es donde se pone pues de manifiesto el carácter reforzante de las fibras añadidas.

a)



b)

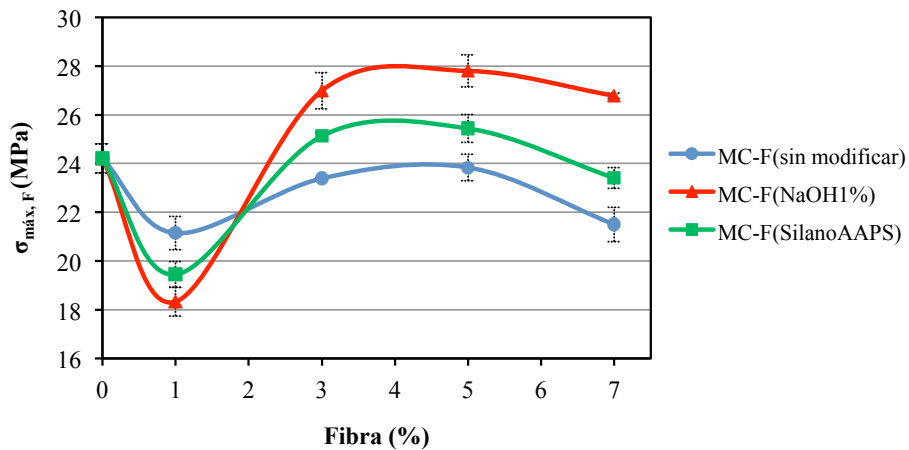


Figura 5.14. Tensión máxima de materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

La Figura 5.14 muestra la tensión máxima de los materiales compuestos con distintos porcentajes de fibra como refuerzo tras someterlos a ensayos mecánicos de tracción y flexión. En los materiales compuestos reforzados con un 1 % de fibra celulósica se obtiene, al igual que en el estudio del módulo elástico, una reducción de su tensión máxima en tracción y flexión. Por encima de dicho porcentaje, la tensión máxima en tracción presenta un máximo para el 3 % de fibras en el MC-F(sin modificar) y en el MC-F(SilanoAAPS). La tensión máxima permanece

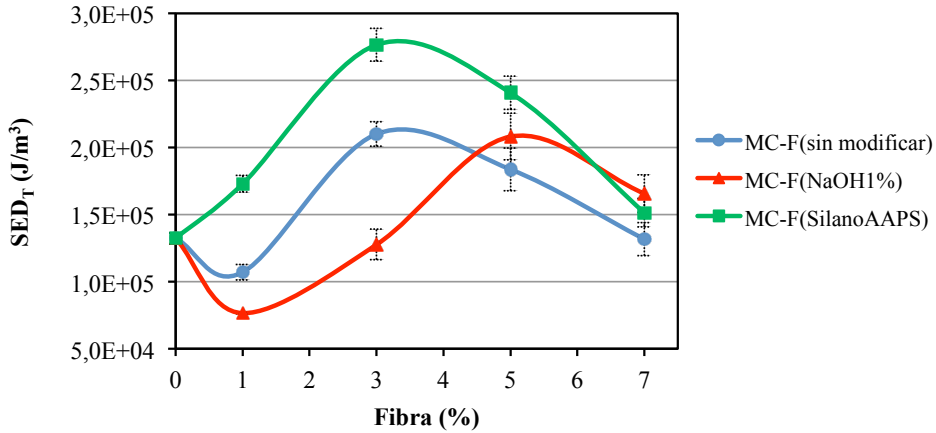
aproximadamente constante a partir del 5 % de fibra en el material MC-F(NaOH1%). La modificación de las fibras con el silano AAPS mejora, en todo el intervalo de porcentajes de refuerzo estudiado, la tensión máxima en tracción de los materiales compuestos respecto a los que incorporan fibra sin modificar en los mismos porcentajes. Este mismo comportamiento fue encontrado por Liu *et al.* (2009), que al incorporar distintos porcentajes de fibra de yute modificada con el silano γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano (γ -MPS) a una matriz de poli(succinato de butileno) obtuvieron tensiones máximas superiores a las correspondientes a los materiales compuestos con fibras sin modificar.

La obtención de un máximo en la tensión en ensayos de tracción al variar el porcentaje de refuerzo del material es el comportamiento encontrado en la mayor parte de los estudios bibliográficos para distintos materiales compuestos reforzados (Siaotong *et al.*, 2006; Facca *et al.*, 2007b; Hajnalka *et al.*, 2008; Khoathane *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2009; Ku *et al.*, 2011). La tendencia de esta propiedad es muy similar a las ya comentadas en relación con los módulos de Young y elástico en flexión, de ahí que no se insista en su justificación.

En lo que se refiere a la tensión máxima en flexión, los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas con NaOH presentan las mejores propiedades, por encima de los materiales reforzados con fibras tratadas con el silano AAPS, los cuales, a su vez, superan a este respecto a los materiales compuestos reforzados con fibras sin modificar. No se obtienen mejoras significativas, en ninguno de los materiales, al introducir porcentajes de fibra superiores al 3 %. Bakare *et al.* (2010) encontraron, de igual modo, un porcentaje de fibra a partir del cual la tensión máxima en flexión de los materiales compuestos no aumenta.

En la Figura 5.15 se representa la variación de la densidad de energía de deformación de los materiales compuestos fenólicos tras los ensayos mecánicos de tracción y flexión. Las tendencias son similares a las comentadas anteriormente para la tensión máxima, aun cuando la densidad de energía de deformación en tracción del material MC-F(NaOH1%) tenga un máximo desplazado hacia el 5 % de refuerzo.

a)



b)

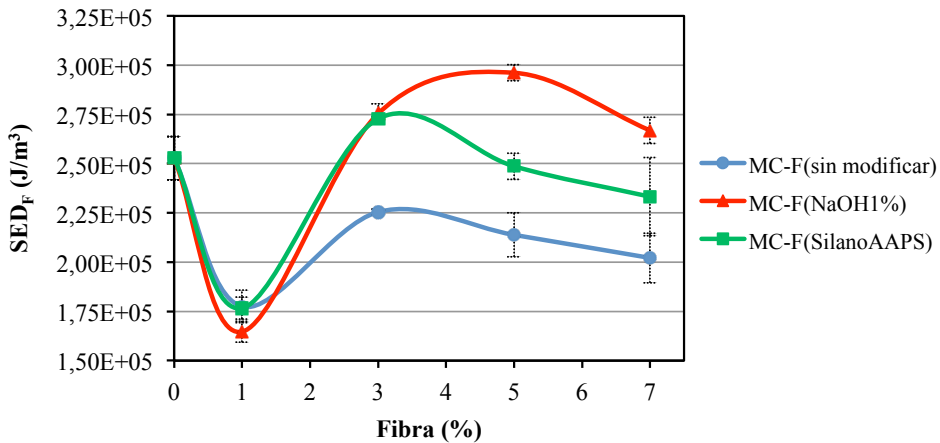
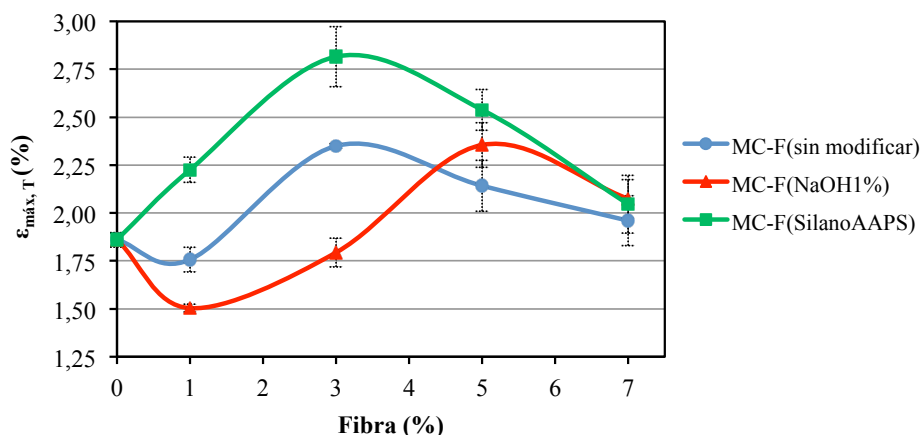


Figura 5.15. Densidad de energía de deformación de materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

En la Figura 5.16 se representa la deformación máxima de los materiales compuestos reforzados tras los ensayos mecánicos de tracción y flexión. La tendencia, de nuevo, es similar a la encontrada anteriormente para la tensión máxima y la densidad de energía de deformación. La diferencia radica en este caso en la deformación máxima en ensayos de flexión de los materiales compuestos reforzados con fibra tratada con NaOH al 1 %, que no presentan deformaciones superiores a las de los MC-F(sin modificar) y MC-F(SilanoAAPS).

a)



b)

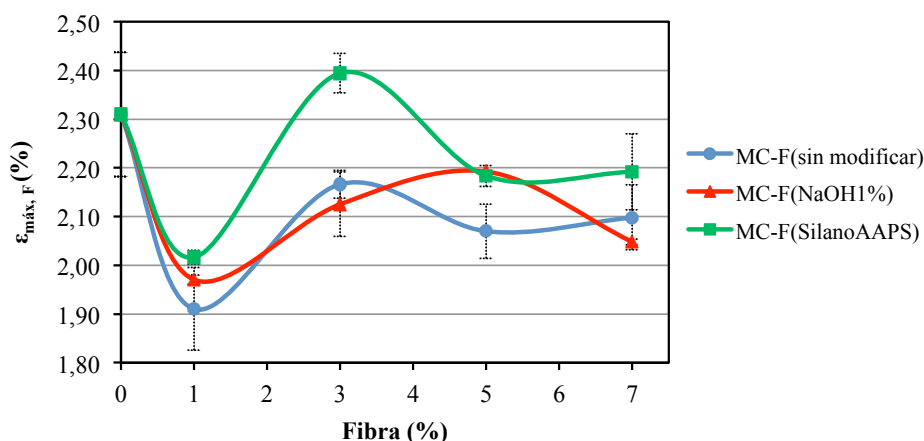


Figura 5.16. Deformación máxima de materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS. a) Ensayos de tracción y b) ensayos de flexión.

De forma general, puede concluirse que los valores de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados estudiados presentan un máximo para un porcentaje de fibra en torno al 3 %, desplazándose dicho máximo hasta un 5 % en algunas propiedades del material compuesto reforzado con fibra tratada con NaOH al 1 %. La obtención de un máximo en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibra corta es la tendencia generalmente encontrada (Zhang *et al.*, 2005b) y se debe, como ya se ha explicado, a un compromiso entre la formación

de cúmulos de fibras (defectos) cuando se emplean altos porcentajes de la misma como refuerzo, que causan la reducción de las propiedades mecánicas, y la incorporación de un componente que altera la uniformidad del material cuando se usan bajos porcentajes de fibra, lo que también perjudica a las propiedades del conjunto (Folkes, 1982; Mohanty *et al.*, 2000b; Brahmakumar *et al.*, 2005).

5.4.3 Análisis morfológico de los materiales compuestos

En este apartado se explican, mediante fotografías SEM, algunas de las variaciones que experimentan las propiedades mecánicas de los materiales compuestos al reforzarlos con 1, 3, 5 y 7 % de fibra celulósica antes y después de su tratamiento con NaOH al 1 % y con el silano AAPS (apartado 5.4.2). El análisis mediante SEM de la interfase fibra-matriz, tras las distintas modificaciones de las fibras, se expuso en el epígrafe 5.3.4, por lo que el presente apartado se centra en otras propiedades de los materiales compuestos reforzados, como la orientación de las fibras en la matriz, la distribución de las mismas, los defectos de los materiales compuestos, etc.

En la Figura 5.17 se muestran fotografías SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos reforzados con un 1, 3 y 7 % de fibras celulósicas modificadas con el silano AAPS tras los ensayos mecánicos de tracción. Su observación permite explicar algunos aspectos del comportamiento de las propiedades mecánicas de tracción. Así, la reducción del módulo de Young (Figura 5.13a) del material compuesto reforzado con un 1 % de fibra celulósica puede explicarse por medio de la Figura 5.17a. Y es que la incorporación de un 1 % de fibra al material compuesto provoca la formación de defectos, como burbujas de aire, cuya influencia puede ser superior a la del refuerzo que supone dicho porcentaje de fibra.

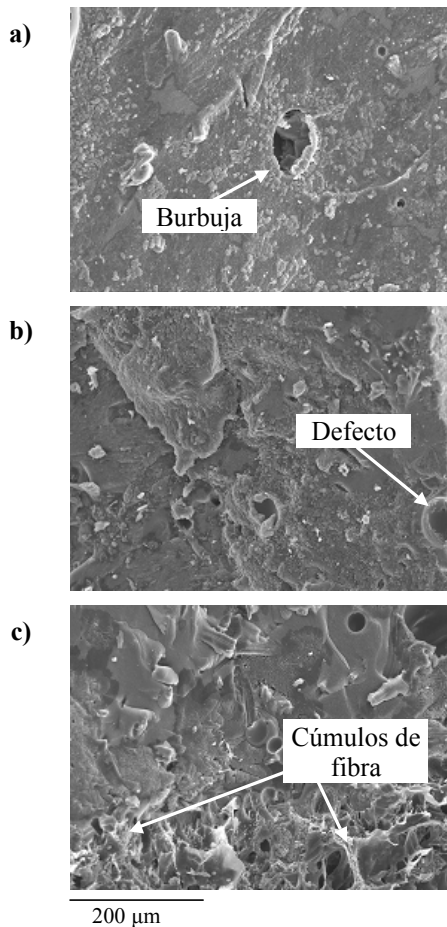


Figura 5.17. Imágenes SEM de las superficies fracturadas en ensayos de tracción de materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras modificadas con el silano AAPS. a) MC-1%F(Silano AAPS), b) 3%F(Silano AAPS) y c) 7%F(Silano AAPS).

En el material compuesto MC-3%F(Silano AAPS), pese a que también se observan algunos defectos superficiales debido a la incorporación de la fibra (Figura 5.17b), el refuerzo supone una mejora de sus propiedades mecánicas (Figuras 5.13a, 5.14a, 5.15a y 5.16a). La presencia de un 7 % de fibras en el material compuesto MC-7%F(Silano AAPS), como se comentó en el apartado 5.4.2, da lugar a una reducción de sus propiedades de tracción. Y es que, como se aprecia en la Figura 5.17c, en esa proporción se producen acumulaciones de fibra, que rebajan sus propiedades de tracción.

En la Figura 5.18 se muestra un ejemplo de los defectos que incorporan algunas de las fibras celulósicas en el material compuesto MC-1%F(Silano AAPS), así como la acumulación de fibras que puede producirse cuando se emplean en elevados porcentajes, caso de MC-7%F(Silano AAPS).

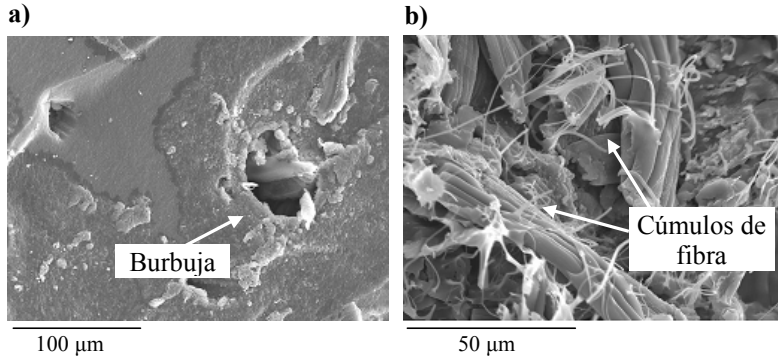


Figura 5.18. Imágenes SEM de algunos defectos que pueden producir las fibras celulósicas en los materiales compuestos. a) Burbujas del MC-1%F(Silano AAPS) y b) cúmulos de fibras del MC-7%F(Silano AAPS).

En la Figura 5.19 se muestran fotografías SEM de las superficies de fractura de los materiales compuestos reforzados con un 3 % de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS, tras los ensayos mecánicos de flexión. La muestra que presenta mejores propiedades mecánicas en flexión, según se analizó en el apartado 5.4.2, es la del MC-3%F(NaOH1%). El MC-3%F(SilanoAAPS) presenta, por su parte, propiedades de flexión algo superiores a las del MC-3%F(sin modificar). En la fotografía de la sección de fractura del material compuesto MC-3%F(NaOH1%) de la Figura 5.19b se aprecian varias fibras perpendiculares a dicha sección, que contribuyen a reforzar el material. El tratamiento de las fibras con NaOH al 1 %, que como se comentó en el apartado 3.3.2.3 produce su hinchamiento, podría adicionalmente dar lugar a la individualización de dichas fibras y a su orientación. Dicha orientación es un parámetro estructural importante, ya que produce la mejora de las propiedades de los materiales compuestos (Gassan *et al.*, 1999). Pese a que la adhesión interfacial fibra-matriz no es demasiado buena en el caso objeto de análisis (quedan algunos huecos en torno a las fibras), su hinchamiento, individualización y orientación contribuyen a la obtención de buenas propiedades mecánicas en flexión del material MC-3%F(NaOH1%).

En las superficies de fractura del MC-3%F(sin modificar) y del MC-3%F(SilanoAAPS) no se aprecian fibras en la dirección perpendicular a la sección de corte del material que puedan contribuir a dificultar su rotura (Figura 5.19a y c), lo que explicaría la obtención de peores propiedades de flexión para estos materiales respecto a las del MC-3%F(NaOH1%) (Figura 5.19b).

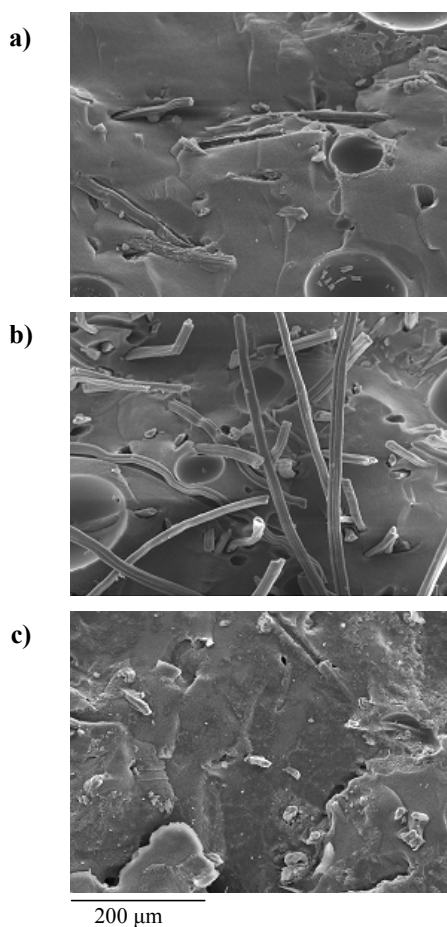


Figura 5.19. Imágenes SEM de las superficies fracturadas en ensayos de flexión de materiales compuestos reforzados con el 3 % de fibras celulósicas. a) MC-3%F(sin modificar), b) MC-3%F(NaOH1%) y c) MC-3%F(silano AAPS).

5.4.4 Estabilidad térmica

En este apartado se estudia la estabilidad térmica de los materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibras celulósicas sin tratar y modificadas con NaOH al 1 % y con el silano AAPS. En primer lugar se estudia la estabilidad térmica de la matriz fenólica (material sin reforzar) para, a continuación, establecer la influencia del porcentaje de fibras celulósicas incorporadas al material sobre sus propiedades térmicas. Se termina con el análisis de la influencia de las distintas modificaciones de las fibras sobre la estabilidad térmica de las mismas, así como la de los materiales compuestos reforzados a los que se incorporan.

El procedimiento seguido para la realización de los experimentos y el método empleado en el análisis por TGA son idénticos a los usados en el estudio de la estabilidad térmica de las fibras celulósicas y se describieron en el apartado 2.7.4. Las propiedades seleccionadas para el estudio de la estabilidad térmica de los materiales compuestos reforzados son:

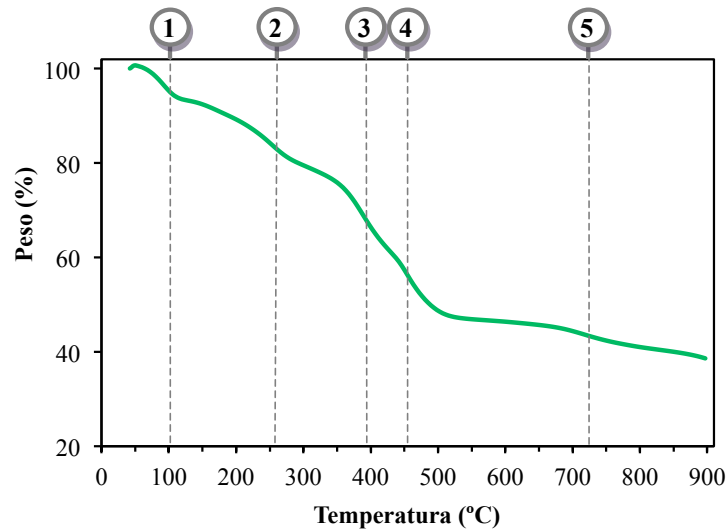
- **T_{10%}**: es la temperatura a la que la muestra ha perdido el 10 % de peso respecto a su peso inicial.
- **T_{50%}**: es la temperatura a la que la muestra ha perdido el 50 % de peso respecto a su peso inicial.
- **Residuo a 600 °C**: es la cantidad de masa que queda (cenizas) cuando la muestra alcanza los 600 °C.

En la Figura 5.20 se representa el termograma obtenido con TGA de la matriz fenólica (a) y la derivada de la función peso-temperatura de dicho termograma (b), que permiten distinguir las distintas etapas del proceso de degradación térmica. Se numeran y destacan con líneas discontinuas cada una de las inflexiones entre etapas.

La primera inflexión, en torno a los 100 °C, se atribuye a la pérdida de la humedad e impurezas volátiles retenidas en la muestra. Las tres siguientes inflexiones (2, 3, y 4), en el intervalo 150-450 °C, se relacionan con la rotura de la matriz polimérica del material compuesto y constituyen en conjunto la primera etapa de la degradación

térmica (Rout *et al.*, 2003). La inflexión final (5), en torno a los 700 °C, implica la degradación de los grupos aromáticos del material fenólico (segunda etapa de la degradación térmica).

a)



b)

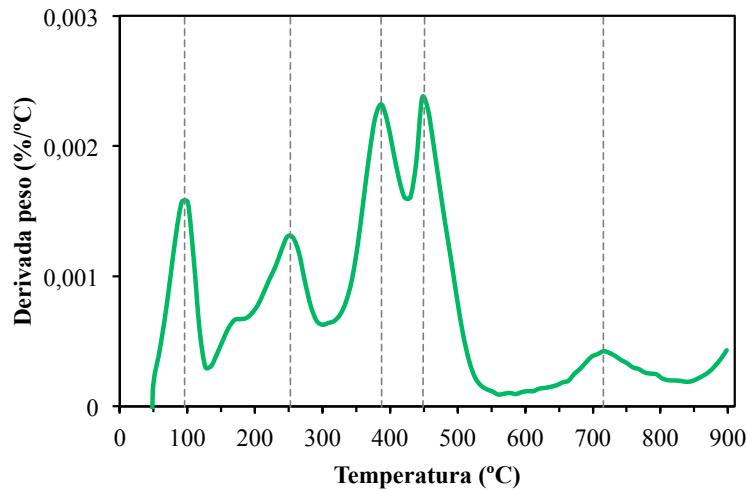


Figura 5.20. a) Pérdida de peso de la matriz fenólica frente a la temperatura y b) derivada de la función anterior.

En la Figura 5.21 se refleja la influencia de la incorporación de fibras celulósicas a la matriz fenólica sobre la estabilidad térmica del mismo. Para ello, se representan los termogramas de la matriz fenólica (R+E), de las fibras celulósicas (F) y del material compuesto reforzado con dichas fibras (R+E+F).

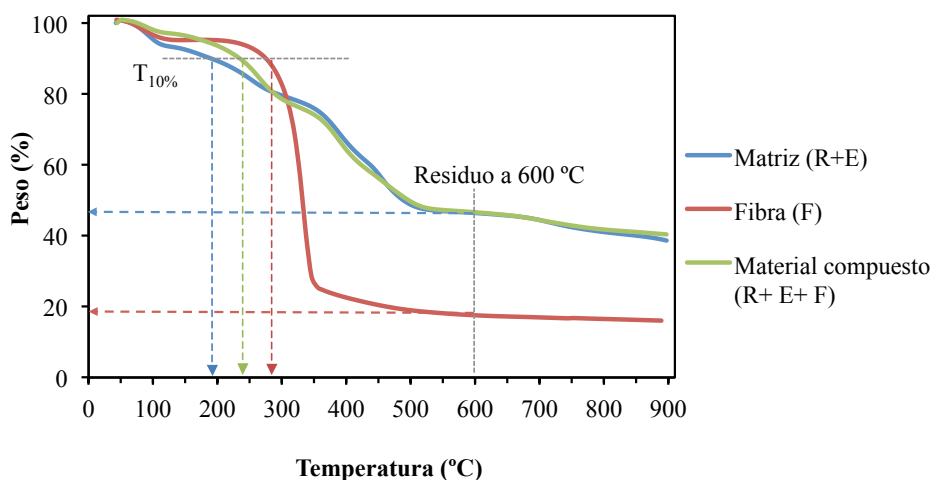


Figura 5.21. Termogramas obtenidos mediante TGA de la matriz fenólica, de la fibra celulósica y del material compuesto reforzado con dicha fibra.

Como se puede apreciar en la Figura 5.21, el valor de la $T_{10\%}$ del material compuesto reforzado es intermedio entre los valores de las $T_{10\%}$ de la matriz fenólica (inferior) y de la fibra (superior). La fibra celulósica, que se degrada a partir de los 250 °C, contribuye a mejorar la estabilidad térmica del material reforzado. Su $T_{10\%}$ es unos 50 °C mayor que la $T_{10\%}$ de la matriz fenólica. Esta estabilidad térmica intermedia del material compuesto entre la de la fibra y la de la matriz está en línea con los resultados de los trabajos de Alvarez *et al.* (2006) y Bakare *et al.* (2010) y se debe a la buena interacción fibras-matriz (Joseph *et al.*, 2003b).

A partir de los 300 °C, los termogramas de la matriz fenólica y del material reforzado apenas difieren entre sí, aun cuando ambos materiales denotan una estabilidad térmica muy superior a la de la fibra. El residuo a 600 °C en el primer caso (matriz fenólica y material reforzado) supera el 40 % mientras que el de la fibra no alcanza el 20 %. Puede decirse, con todo ello, que la fibra contribuye a la mejora de la estabilidad

térmica del material compuesto hasta aproximadamente los 300 °C, temperatura a la que la fibra celulósica se encuentra muy degradada.

En la Figura 5.22 se representan los termogramas de las fibras celulósicas sin modificar y de las fibras tratadas con NaOH al 1 % y con el silano AAPS. El tratamiento de las fibras con NaOH al 1 % aumenta ligeramente la $T_{10\%}$ de las mismas (4,7 %), sin afectar significativamente al residuo a 600 °C. El tratamiento con el silano AAPS, pese a reducir un 5,4 % la $T_{10\%}$ de las fibras, aumenta en torno al 34 % el residuo a 600 °C de las mismas.

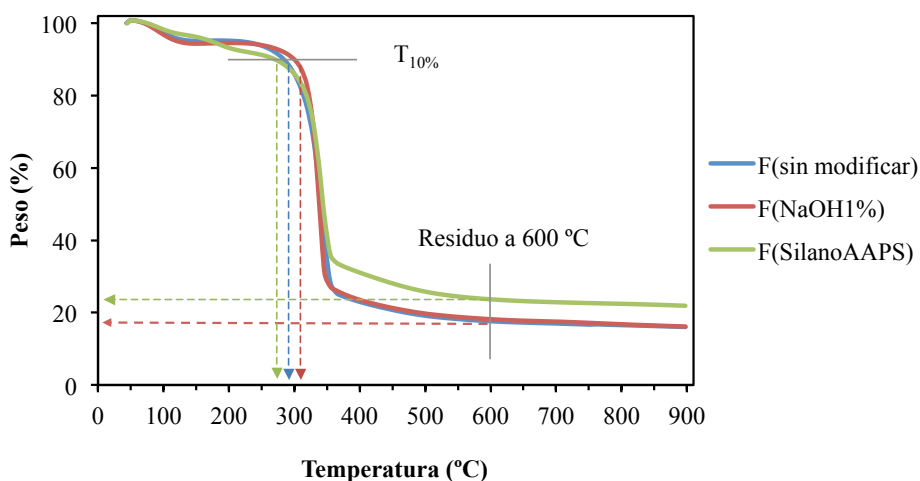


Figura 5.22. Pérdidas de peso de las fibras celulósicas antes y después de su tratamiento con NaOH al 1 % y el silano AAPS frente a la temperatura.

Para analizar el efecto del porcentaje de fibra tanto sin modificar como tratada con NaOH al 1 % o con el silano AAPS sobre la estabilidad térmica de los materiales compuestos la discusión se centra en la $T_{10\%}$. El resto de propiedades térmicas presenta tendencias similares. La Figura 5.23 muestra la evolución de la $T_{10\%}$ de los materiales compuestos reforzados con 0, 1, 3, 5 y 7 % de fibra celulósica, antes y después de su tratamiento.

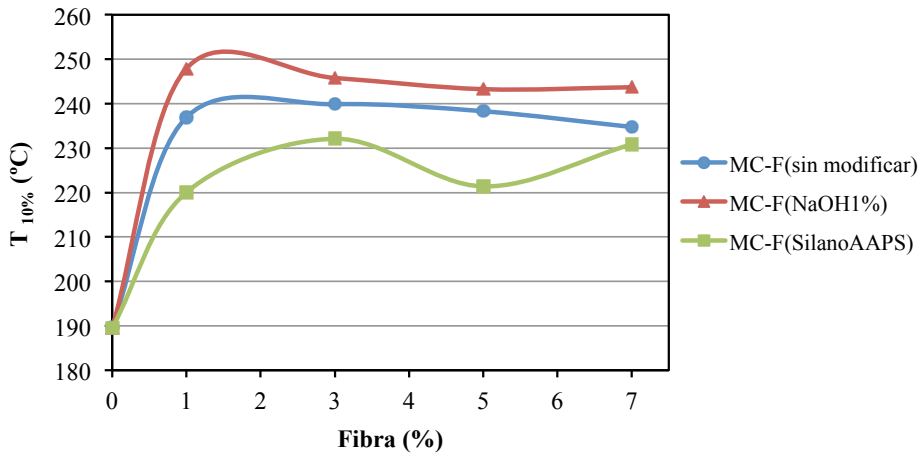


Figura 5.23. $T_{10\%}$ de los materiales compuestos frente al porcentaje de fibras sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS.

Al incorporarse fibras celulósicas en los materiales compuestos, incluso en tan sólo un 1 %, se incrementa la $T_{10\%}$ de los mismos respecto a la $T_{10\%}$ de la matriz fenólica. Sin embargo, la $T_{10\%}$ del material compuesto (al igual que sucede con el resto de propiedades térmicas estudiadas) no se ve afectada por un mayor porcentaje de refuerzo. Este comportamiento coincide con el establecido por Ma *et al.* (2005) para materiales de matriz termoplástica pero también reforzados con fibras celulósicas.

La influencia de la modificación de las fibras sobre la $T_{10\%}$ de los materiales compuestos finales que se observa en la Figura 5.23 es similar a la tendencia encontrada para las correspondientes fibras aisladas antes de su incorporación a los materiales (Figura 5.22). Así, el tratamiento de las fibras con NaOH al 1 % aumenta la $T_{10\%}$ de los materiales compuestos, mientras que la modificación con el silano AAPS reduce su $T_{10\%}$.

En la Figura 5.24 se representan los termogramas de los materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibra de celulosa sin modificar. Se observa que las propiedades térmicas estudiadas ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$ y residuo a 600 °C) no cambian de forma significativa con el porcentaje de fibra empleado como refuerzo, como se ha mostrado anteriormente en la Figura 5.23.

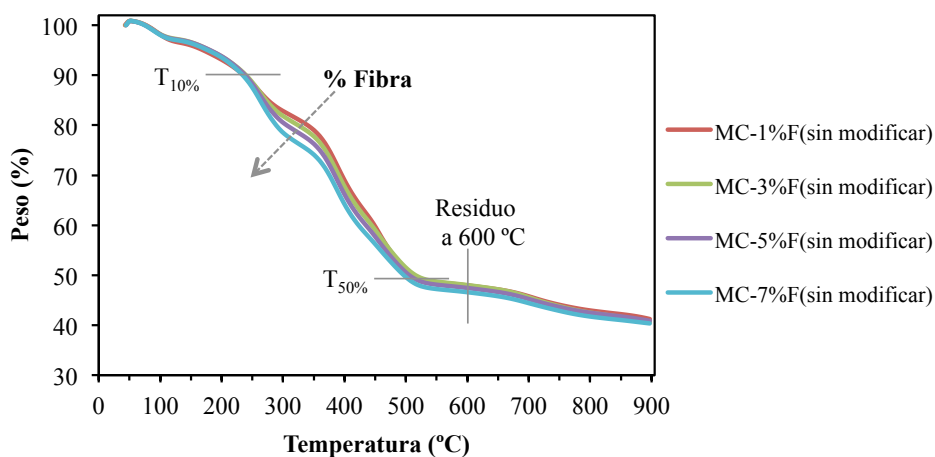
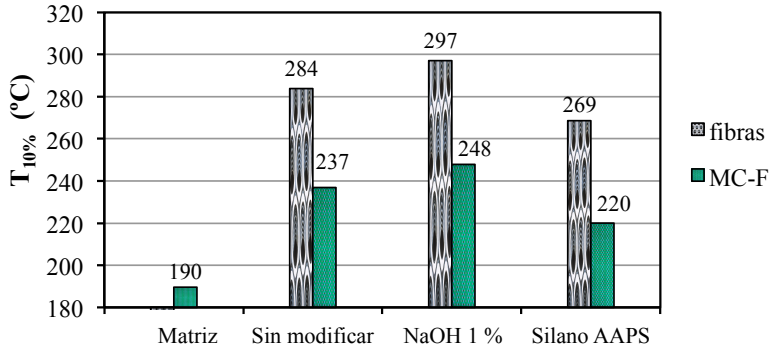


Figura 5.24. Pérdidas de peso de los materiales compuestos reforzados con distintos porcentajes de fibra de celulosa sin modificar frente a la temperatura.

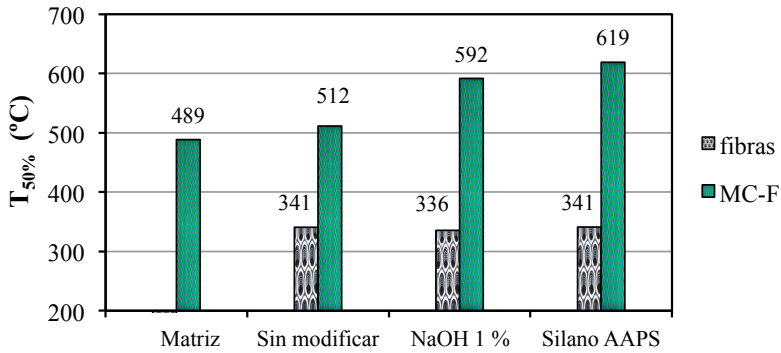
Un análisis más profundo de la Figura 5.24 permite apreciar cierta variación de los termogramas en el intervalo de temperaturas 250-500 °C, que está más relacionada con las masas residuales de los distintos componentes del material a cada temperatura que con las propiedades térmicas intrínsecas del mismo. A la temperatura de 300 °C, por ejemplo, la pérdida de peso del material aumenta con el contenido de fibra, puesto que a esa temperatura ya se está degradando la celulosa y, como cabe esperar, cuanto mayor sea su porcentaje en el material compuesto, más acusada será la degradación del conjunto (material) a esa temperatura. Avérous y Le Digabel (2006) encontraron un comportamiento similar en materiales compuestos reforzados con paja de trigo, ya que observaron un aumento de la pérdida de peso de sus materiales con el contenido de fibra a temperaturas en torno a los 300 °C.

En la Figura 5.25 se recogen las distintas propiedades térmicas ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$ y residuo a 600 °C) de las fibras, antes y después de su tratamiento con NaOH y con el silano AAPS, y de los materiales compuestos (MC-F) reforzados con un 3 % de dichas fibras. Se muestran, además, las propiedades térmicas de la matriz fenólica de referencia. Las propiedades térmicas de los materiales compuestos reforzados con el resto de porcentajes de fibra estudiados (1, 5 y 7 %) son similares a las del material reforzado con el 3 % de fibra celulósica.

a)



b)



c)

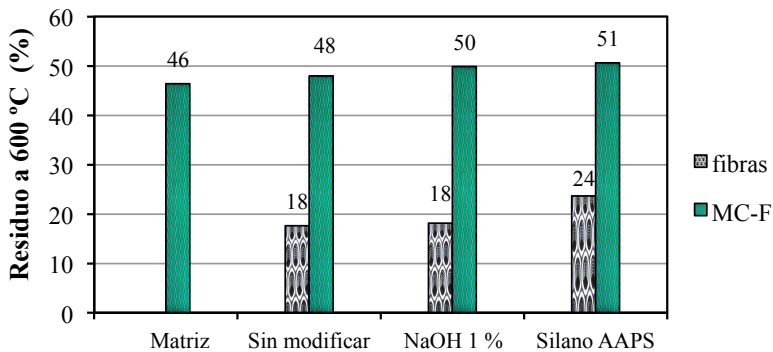


Figura 5.25. Propiedades térmicas de fibras antes y después de su tratamiento con NaOH y el silano AAPS y de los materiales compuestos reforzados con el 3 % de dichas fibras. a) $T_{10\%}$, b) $T_{50\%}$ y c) residuo a 600 °C.

En la Figura 5.25a se observa que la incorporación de fibras celulósicas como refuerzo de los materiales compuestos aumenta un 25 % la $T_{10\%}$ de los mismos, que pasa de los 190 °C de la matriz fenólica a los 237 °C del MC-F(sin modificar). La incorporación de fibras tratadas con NaOH al 1 % en los materiales compuestos origina, a su vez, un aumento de la $T_{10\%}$ del 5 % respecto al material compuesto con fibras sin modificar (pasa de 237 a 248 °C). Esta mejora también puede apreciarse en las fibras celulósicas antes y después de su tratamiento con NaOH (la $T_{10\%}$ de las fibras aumenta en torno al 5 %, desde los 284 hasta los 297 °C). Por su parte, en los materiales compuestos reforzados con el 3 % de fibra modificada con el silano AAPS, la $T_{10\%}$ se reduce un 7 %, desde los 237 °C del MC-F(sin modificar) hasta los 220 °C, tendencia en línea con la reducción de la $T_{10\%}$ de las respectivas fibras desde los 284 hasta los 269 °C.

En la Figura 5.25b se muestra el incremento de la $T_{50\%}$ del 5 % debido a la incorporación de fibras celulósicas a la matriz fenólica (la $T_{50\%}$ pasa de 489 a 512 °C). Se produce, asimismo, un incremento de la $T_{50\%}$ en los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas, pasando desde los 512 °C del MC-F(sin modificar) hasta los 592 y 619 °C de los MC-F(NaOH1%) y MC-F(SilanoAAPS), respectivamente (mejoras del 15 y 21 % respecto al MC-F(sin modificar)). La mejora de esta temperatura no está relacionada con la modificación de la fibra, sino que se atribuye al incremento de la adhesión interfacial fibra-matriz.

En cuanto al residuo a 600 °C (Figura 5.25c), la incorporación de fibras celulósicas sin modificar a los materiales compuestos incrementa un 3 % su valor, que pasa desde el 46 % de la matriz fenólica hasta el 48 % del MC-F(sin modificar). La incorporación de fibras tratadas con NaOH al 1 % o con el silano AAPS a los materiales compuestos aumenta hasta el 50 % el contenido de residuo a 600 °C. La presencia de una mayor cantidad de residuo tras la degradación a 600 °C en los materiales compuestos reforzados y, sobre todo, en los materiales compuestos reforzados con fibras tratadas, se debe, por un lado, a la incorporación de la fibra como refuerzo y, por otro, a la mejora de la adhesión interfacial fibra-matriz del material con el tratamiento de la fibra (Mohanty *et al.*, 2000b).

Puede concluirse, por tanto, que la incorporación de las fibras de celulosa, aun sin tratar, como refuerzo de los materiales compuestos mejora la estabilidad térmica de los mismos. Además, la incorporación de fibras tratadas con NaOH al 1 % y con el silano AAPS a los materiales mejora todavía más sus propiedades térmicas. El incremento en la estabilidad térmica de los materiales al incorporar fibras tratadas se debe, bien a la mejora de la estabilidad térmica ($T_{10\%}$) que produce la modificación de las fibras, bien a la mejora de la adhesión interfacial fibra-matriz que producen dichas modificaciones ($T_{50\%}$ y residuo a 600 °C).

5.4.5 Selección del porcentaje de refuerzo más eficaz

La selección del porcentaje de fibras de refuerzo más eficaz se ha efectuado atendiendo, fundamentalmente, a las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con 1, 3, 5 y 7 % de fibras celulósicas sin modificar, tratadas con NaOH al 1 % y modificadas con el silano AAPS. Sus propiedades térmicas apenas varían con los distintos porcentajes de refuerzo y las fotografías SEM de sus superficies de fractura justifican las tendencias encontradas para las propiedades mecánicas de los materiales compuestos en función del porcentaje de fibra añadido.

La Tabla 5.4 recoge los porcentajes de fibra celulósica que llevan a la obtención de las mejores propiedades mecánicas de los distintos materiales compuestos estudiados: MC-F(sin modificar), MC-F(NaOH1%) y MC-F(SilanoAAPS).

Tabla 5.4. Porcentajes de fibra celulósica que llevan a la obtención de las mejores propiedades mecánicas de distintos materiales compuestos.

Material compuesto	Tracción				Flexión			
	E	σ	SED	ϵ	E	σ	SED	ϵ
MC-F(sin modificar)	3 y 5	3	3	3	3	3	3	3
MC-F(NaOH1%)	3	3 y 5	5	5	3	3	5	5
MC-F(SilanoAAPS)	3 y 5	3	3	3	3	3	3	3

En las propiedades que se mantienen constantes a partir de un determinado porcentaje de fibra, se selecciona como óptimo el porcentaje más bajo. Un ejemplo de ello puede verse en la Figura 5.13a, en la que el módulo de Young (tracción) del MC-F(NaOH1%) se mantiene aproximadamente constante para el 3, 5 y 7 % de

refuerzo. Para este caso, en la Tabla 5.4 se ha seleccionado el 3 % de refuerzo como porcentaje óptimo. Los otros dos criterios considerados para seleccionar el porcentaje de fibras más adecuado en el material compuesto, estabilidad térmica y morfología, son secundarios respecto a las propiedades mecánicas de aquél. Por ello, se ha seccionado como porcentaje de refuerzo más eficaz el 3 %, que proporciona, en general, las mejores propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

5.5 Selección del material compuesto reforzado con mejores propiedades

Tras estudiar la influencia de distintas modificaciones de las fibras celulósicas y del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades de los materiales compuestos reforzados con dichas fibras (apartados 5.3 y 5.4, respectivamente), en la Figura 5.26 se comparan las propiedades mecánicas más importantes, en tracción y flexión, de los materiales compuestos reforzados seleccionados: MC-3%F(sin modificar), MC-3%F(NaOH1%) y MC-3%F(SilanoAAPS).

En cada uno de los vértices que conforman el hexágono regular de la Figura 5.26 se representa el valor máximo de la propiedad mecánica del eje correspondiente para el material compuesto que presenta dicho valor máximo. De este modo, las propiedades mecánicas se ordenan de menor a mayor según se avanza hacia los vértices del hexágono. Los tres vértices de la mitad superior presentan propiedades mecánicas en tracción (subíndice T) y los vértices inferiores las medidas en flexión (subíndice F).

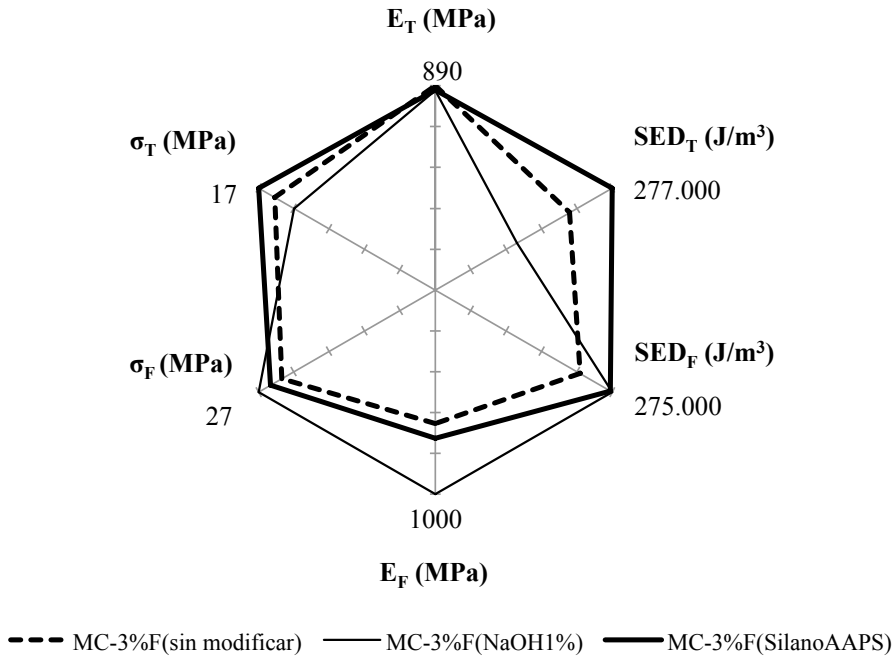


Figura 5.26. Comparación de las propiedades mecánicas en tracción y flexión de los materiales MC-3%F(sin modificar), MC-3%F(NaOH1%) y MC-3%F(SilanoAAPS).

Del análisis de la Figura 5.26 se desprende que el MC-3%F(SilanoAAPS) presenta mejores propiedades mecánicas en tracción (σ_T , E_T y SED_T) que las del MC-3%F(sin modificar) y éste, a su vez, mejores que las del MC-3%F(NaOH1%) (vértices superiores del hexágono de la figura). El MC-3%F(NaOH1%) presenta, sin embargo, mejores propiedades en flexión (σ_F , E_F y SED_F) que las del MC-3%F(SilanoAAPS) y éste, a su vez, mejores que las del MC-3%F(sin modificar) (vértices inferiores del hexágono).

El material compuesto que en conjunto ofrece las mejores propiedades mecánicas es el MC-3%F(SilanoAAPS), ya que tanto sus propiedades en tracción como en flexión son superiores a las del MC-3%F(sin modificar). Dicho material, además, presenta en general unas propiedades térmicas superiores a las del material compuesto reforzado con fibras sin modificar (apartado 5.4.4). El MC-3%F(NaOH1%), por su parte, ha sido descartado, ya que pese a tener excelentes propiedades en flexión, presenta unas propiedades de tracción más bien escasas.

5.6 Comparación con otros materiales

En la Tabla 5.5 se comparan las mejoras asociadas al tratamiento con silanos de distintos tipos de fibras celulósicas en relación con las propiedades mecánicas de los materiales compuestos resultantes, incluyendo uno de los aquí estudiados (MC-3%F(SilanoAAPS)). Se clasifican los materiales atendiendo a la naturaleza de su matriz, que puede ser termoestable (epoxi, EP y fenólica, PF) o termoplástica (polietileno de alta densidad, HDPE, de baja densidad, LDPE, polipropileno, PP, poliestireno, PS y policloruro de vinilo, PVC).

Tabla 5.5. Comparación del efecto de distintos silanos sobre las propiedades mecánicas de algunos materiales compuestos.

Material compuesto (matriz + fibras)	Silano *	Incremento en las propiedades (%)			Autores
		Tensión máxima	Módulo de Young	Deformación máxima	
Termoestables					
EP + lino	APS	17	25	-	George <i>et al.</i> , 2001
EP + PF + palma	VTs	-60	-40	100	Sreekala <i>et al.</i> , 2000
EP + PF + yute	GPS	-55	-	300	Maffezzoli <i>et al.</i> , 2004
PF + viscosa	AAPS	10	Constante	20	Presente trabajo
Termoplásticos					
HDPE + henequén	VTs	19	Constante	-	Herrera-Franco y Valadez-González, 2005
LDPE + celulosa	HDS	6	7	-	Abdelmouleh <i>et al.</i> , 2007
LDPE + celulosa	MRPS	12	6	-	Abdelmouleh <i>et al.</i> , 2007
LDPE + pasta	VTs	-27	-65	107	Beshay y Hoa, 1992
LDPE + pasta	MPS	-9	-74	245	Beshay y Hoa, 1992
PP + paja de trigo	MPS	2	-10	-6	Avérous y Le Digabel, 2006
PS + pasta	APS	6	25	-18	Maldas <i>et al.</i> , 1989
PVC + periódico	DCS	5	-15	30	Matuana <i>et al.</i> , 1998

*: Las estructuras de los silanos se recogen en la Tabla 2.8

Según se ha puesto de manifiesto en este trabajo, el tratamiento con el silano n-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (AAPS) de las fibras celulósicas supone un incremento del 10 % de la tensión máxima y del 20 % de la deformación, ambos en tracción, de los materiales fenólicos reforzados con dichas fibras respecto al material compuesto reforzado con fibras sin modificar. El tratamiento con el mencionado silano, sin embargo, no causa variaciones significativas en los valores de su módulo de Young.

Pese a que la comparación entre los distintos materiales no es sencilla, debido a la diversidad de matrices, refuerzos, y silanos empleados (Tabla 5.5), se puede decir, en general, que el comportamiento del material compuesto fenólico del presente trabajo (MC-3%F(SilanoAAPS)) es comparable al encontrado para distintos tipos de matrices reforzadas con fibras naturales cuando se emplean silanos para mejorar la compatibilidad entre ambas fases. Las tendencias encontradas por otros investigadores son muy variadas. Así, por ejemplo, George *et al.* (2001) obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos reforzados con fibras de lino al modificarlas con el silano 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS). Sin embargo, otros autores como Avérous y Le Digabel (2006) encontraron una reducción en la mayoría de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz de polipropileno reforzados con paja de trigo tras la modificación con el silano γ -metacril-oxipropil-trimetoxisilano (MPS).

En la Tabla 5.6 se recogen los valores bibliográficos de la tensión máxima (σ) y del módulo de elasticidad (E) de diversos materiales compuestos así como de sus matrices (estos últimos entre paréntesis), en ensayos mecánicos de tracción y flexión. Se distinguen los materiales termoestables de los termoplásticos y para cada tipo de matriz se hace lo propio entre los materiales compuestos reforzados con fibras celulósicas y los reforzados con fibras de vidrio. Se incluyen, asimismo, los valores de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de matriz fenólica reforzados con fibras de viscosa del presente trabajo.

Tabla 5.6. Propiedades mecánicas de diferentes materiales compuestos.

MC (matriz + fibras)	TRACCIÓN		FLEXIÓN		AUTORES
	σ (MPa)	E (MPa)	σ (MPa)	E (MPa)	
MATRICES TERMOESTABLES					
EP + lino/cáñamo	40-60 (30)	-	-	-	Graupner <i>et al.</i> , 2009
EP + ramio	86	9.560	103	-	Irawan <i>et al.</i> , 2011
EP + yute	104 (59)	15.000 (3.600)	150 (127)	14.600 (3.600)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
EP + yute + vidrio	143-238 (59)	22.700-30.600 (3.600)	418-624 (127)	20.700-28.300 (3.600)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
EP + vidrio	429 (59)	41.300 (3.600)	938 (127)	37.400 (3.600)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
EP + PF + cáñamo	-	-	>20 (12)	1.750 (860)	Maffezzoli <i>et al.</i> , 2004
EP + PF + lino	-	-	>5 (12)	420 (860)	Maffezzoli <i>et al.</i> , 2004
EP + PF + ramio	-	-	22 (12)	1.790 (860)	Maffezzoli <i>et al.</i> , 2004
EP + PF + yute	20	4.890	-	-	Maffezzoli <i>et al.</i> , 2004
PF + bagazo de caña	8-28	1.700-4.900	-	-	McLaughlin, 1980
PF + lino	12-99 (25)	680-5.300 (1.300)	-	-	Susheel y Kaith, 2008
PF + palma	13-40 (10)	550-1.300 (380)	16-71 (10)	700-3.950 (1.880)	Sreekala <i>et al.</i> , 2000
PF + plátano	6-28 (7)	200-560 (180)	25-50 (10)	520-2.480 (1.970)	Joseph <i>et al.</i> , 2002
PF + plátano	26-50 (13-17)	3.700-6.100 (1.900-3.900)	-	-	Salazar <i>et al.</i> , 2007
PF + sisal	25 (5)	-	-	-	Milanese <i>et al.</i> , 2011
PF + viscosa	8-17 (13)	650-890 (840)	18-27 (24)	600-1000 (690)	Presente trabajo
PF + vidrio	7-42 (7)	260-550 (180)	25-73 (10)	2.990-6.450 (1.970)	Joseph <i>et al.</i> , 2002
PU + sisal	17 (3)	-	-	-	Milanese <i>et al.</i> , 2011
PU + sisal	78 (5)	2.160 (430)	103 (53)	3.250 (920)	Bakare <i>et al.</i> , 2010
MATRICES TERMOPLÁSTICAS					
HDPE + cáscara de arroz	20-22 (22)	1.000-3.000 (1.000)	-	-	Facca <i>et al.</i> , 2007a y b
HDPE + lino	25-40 (22)	1.000-6.500 (1.000)	-	-	Li <i>et al.</i> , 2009
HDPE + frondosas	20-30 (22)	1.000-5.000 (1.000)	-	-	Facca <i>et al.</i> , 2007a y b
PBS + yute	18-27 (16)	800-2.000 (700)	-	-	Liu <i>et al.</i> , 2009
PHB + kenaf	70 (22)	6.100 (2.200)	126 (43)	6.900 (1.600)	Graupner y Mussig, 2011

EP: epoxi; PF: fenólica; HDPE: polietileno de alta densidad; PBS: succinato de polibutileno; PHB: polihidroxibutirato
(): valor de la matriz sin reforzar

Tabla 5.6. Continuación 1...

MC (matriz + fibras)	TRACCIÓN		FLEXIÓN		AUTORES
	σ (MPa)	E (MPa)	σ (MPa)	E (MPa)	
PHB + lino	40 (21)	5.500 (900)	-	-	Bodros y Pillin, 2007
PHB + lino	29-39 (40)	7.000-8.500 (3.100)	-	-	Barkoula y Garkhail, 2010
PHB + Lyocell	66 (22)	5.200 (2.200)	105 (43)	5.400 (1.600)	Graupner y Mussig, 2011
PLA + algodón	26-41 (30)	3.490-4.240 (3.820)	-	-	Graupner <i>et al.</i> , 2009
PLA + bambú	30 (48)	3.000 (2.600)	-	-	Lee y Wang, 2006
PLA + cáñamo	40-55 (35)	5.700-8.500 (3.500)	-	-	Hu y Lim, 2007
PLA + cáñamo	29-58 (30)	4.240-8.100 (3.820)	-	-	Graupner <i>et al.</i> , 2009
PLA + kenaf	67 (55)	5.300 (1.400)	-	-	Ben <i>et al.</i> , 2007
PLA + kenaf	-	-	65 (12)	3.200 (3.000)	Cho <i>et al.</i> , 2007
PLA + kenaf	-	-	40 (100)	5.000 (3.500)	Huda <i>et al.</i> , 2008
PLA + kenaf	131 (33)	15.000 (3.800)	160 (72)	11.500 (4.900)	Ochi, 2008
PLA + kenaf	24-53 (30)	4.250-7.140 (3.820)	-	-	Graupner <i>et al.</i> , 2009
PLA + kenaf	82 (52)	7600 (3400)	126 (96)	6900 (3200)	Graupner y Mussig, 2011
PLA + lino	53 (50)	8.300 (3.400)	-	-	Oksman <i>et al.</i> , 2003
PLA + lino	100 (60)	8.000 (3.300)	-	-	Bodros y Pillin, 2007
PLA + Lyocell	58 (45)	4.000 (2.800)	-	-	Shibata <i>et al.</i> , 2004
PLA + Lyocell	32-82 (30)	4.720-6.780 (3.820)	-	-	Graupner <i>et al.</i> , 2009
PLA + Lyocell	48-89 (52)	5.000-9.300 (3.400)	148 (96)	5.800 (3.200)	Graupner y Mussig, 2011
PLA + periódico	68 (63)	5.300 (2.700)	106 (99)	5.400 (3.300)	Huda <i>et al.</i> , 2006
PLA + viscosa	92 (64)	5.800 (3.400)	-	-	Bledzki y Jazskiewicz, 2010
PLA + yute	-	-	64 (12)	5.200 (3.000)	Cho <i>et al.</i> , 2007
PLA + yute	82 (64)	9.600 (3.400)	-	-	Bledzki y Jazskiewicz, 2010
PLA + vidrio	80 (63)	6.700 (2.700)	109 (99)	8.200 (3.300)	Huda <i>et al.</i> , 2006
PP + cáñamo	20-58 (60)	3.500-7.000 (2.500)	-	-	Hajnalka <i>et al.</i> , 2008
PP + cáñamo	23-30 (20)	1.250-4.500 (1.250)	-	-	Khoathane <i>et al.</i> , 2008
PP + cáñamo	10-33 (33)	400-1.200 (800)	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2009
PP + coco	20-30 (25)	800-1.300 (600)	-	-	Fuqua y Ulven, 2008
PP + kenaf	65 (33)	8.300 (1.700)	-	7.300 (1.400)	Akil <i>et al.</i> , 2011
PP + paja de maíz	20-50 (35)	4.000-8.000 (2.000)	45-80 (35)	4.000-7.500 (2.000)	Xue <i>et al.</i> , 2007

PHB: polihidroxibutirato; PLA: ácido poliláctico; PP: polipropileno
(): valor de la matriz sin reforzar

Tabla 5.6. Continuación 2...

MC (matriz + fibras)	TRACCIÓN		FLEXIÓN		AUTORES
	σ (MPa)	E (MPa)	σ (MPa)	E (MPa)	
PP + paja de maíz	25-34 (30)	1.600-1.800 (1.400)	-	-	Fuqua y Ulven, 2008
PP + pasta kraft	7-14	1.100-1.300	-	-	Esperet <i>et al.</i> , 2004
PP + viscosa	72 (29)	3.700 (1.500)	-	-	Bledzki y Jaskiewicz, 2010
PP + yute	15-40 (33)	600-1.300 (800)	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2009
PP + yute	48 (29)	5.800 (1.500)	-	-	Bledzki y Jaskiewicz, 2010
PP + vidrio	52 (63)	4.100 (1.200)	80 (36)	5.300 (1.500)	Huda <i>et al.</i> , 2006
PP + vidrio	110 (33)	9.000 (1.700)	-	6.200 (1.400)	Akil <i>et al.</i> , 2011
PS + algodón	35-690 (41)	2.760-4.140 (2.060)	62-124 (90)	-	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
PS + coco	19-57 (41)	4.000 (2.060)	29-70 (49-90)	1.700-2.800 (3.100)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
PS + yute	84 (37)	12.200 (4.100)	125 (69)	8.100 (4.800)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
PS + yute	35	7.300-9.600	-	-	Maffezzoli <i>et al.</i> , 2004
PS + plátano	28-36 (41)	3.330-3.340 (2.060)	51-64 (90)	-	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
PS + ramio	67	7450	85	-	Irawan <i>et al.</i> , 2011
PS + yute + vidrio	200 (37)	18.200 (4.100)	229 (69)	17.600 (4.800)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
PS + vidrio	241-690 (37-42)	6.900-41.380 (2.060-4.100)	345-862 (69-90)	32.800 (4.800)	Satyanarayana <i>et al.</i> , 1990
PS + vidrio	62	6890	79	-	Irawan <i>et al.</i> , 2011

PP: polipropileno; PS: poliestireno

(): valor de la matriz sin reforzar

Se ha de considerar que aunque la naturaleza de la matriz de dos materiales compuestos coincida, dichos materiales pueden tener propiedades muy diferentes, según el tipo de endurecedor empleado, su cantidad, las condiciones de curado del material, el porcentaje de fibra añadido, la longitud de la misma, etc.

Los valores de las propiedades mecánicas del material compuesto de matriz fenólica reforzado con fibras celulósicas tipo viscosa del presente trabajo (PF + viscosa en la Tabla 5.6) están dentro del intervalo que proporciona la bibliografía para este tipo de matriz (Sreekala *et al.*, 2000; Joseph *et al.*, 2002; Susheel y Kaith, 2008). Las propiedades mecánicas de los materiales compuestos fenólicos, como se observa en la Tabla 5.6, son en su mayoría del mismo orden de magnitud que las de otras matrices termoestables, como los materiales compuestos de poliuretano o los híbridos de matriz

epoxi-fenólica. Y aunque los valores de las propiedades mecánicas de los materiales fenólicos aún son, por lo general, algo inferiores que los de los materiales de matriz epoxi y que los de los materiales compuestos termoplásticos, el estudio en detalle del proceso de obtención de los materiales, la incorporación de nuevos refuerzos, la investigación en agentes de acoplamiento y otros métodos de mejora de la compatibilidad fibra-matriz, permite la obtención de materiales compuestos fenólicos cada vez más competitivos en relación con otros materiales del mercado.

6 CONCLUSIONES

6 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la investigación realizada y de su discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Tratamiento alcalino de las fibras celulósicas

- El efecto de la concentración de NaOH empleada en el tratamiento de mercerización de las fibras predomina sobre el del tiempo de inmersión de las mismas en las disoluciones básicas.
- El tratamiento de las fibras celulósicas con NaOH al 1 y al 5 % aumenta la región amorfa de las mismas en detrimento de su cristalinidad, lo que produce el hinchamiento de las fibras y microfibrillas que, además, se hacen más rugosas.
- Para concentraciones de NaOH del 10 % o superiores se produce la degradación de las fibras celulósicas y su disolución parcial, reduciéndose la región amorfa de las mismas, ya que buena parte de esta fase se elimina con el agua durante su lavado.

-
- La estabilidad térmica de las fibras aumenta cuando se tratan por mercerización hasta una concentración de hidróxido sódico del 10 %, valor a partir del cual dicha estabilidad se mantiene prácticamente constante.
 - Las condiciones más favorables para el tratamiento de mercerización de las fibras celulósicas son unas concentraciones de NaOH del 1 y del 5 % y un tiempo de inmersión de las fibras en las disoluciones de 2 h.

2. Tratamiento de las fibras celulósicas con los silanos APS y AAPS

- El efecto de la concentración del silano en el tratamiento de las fibras es mayor que el del tiempo de inmersión, en lo que atañe a sus propiedades.
- La modificación de las fibras con silanos origina la formación de una película de silano alrededor de las fibras, que actúa como agente de acoplamiento con la matriz fenólica.
- Las condiciones óptimas de los tratamientos de las fibras celulósicas con los silanos 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) y n-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (AAPS) son unas concentraciones de 2,2 y 1,5 % y unos tiempos de inmersión de 120 y 100 min, respectivamente, para ambos silanos. Estas condiciones representan una solución de compromiso entre una elevada cantidad de silano unida a las fibras y una reducida formación de polisilanos.

3. Curado y secado de la matriz fenólica

- La resina fenólica en disolución acuosa y el endurecedor de tipo éster son los componentes de la matriz, de los ensayados, que presentan mejores propiedades de mojabilidad de las fibras de celulosa.
- En los ensayos mecánicos de tracción y flexión, la tensión máxima y el módulo de elasticidad de la matriz fenólica aumentan, de forma general, con la temperatura y el tiempo de curado. La deformación máxima y la densidad de energía de deformación del material se reducen conforme aumenta el nivel de operación de ambas variables.
- Las condiciones óptimas del curado de la matriz fenólica son una temperatura de 75 °C y un tiempo de 2,75 h, las cuales suponen una solución de compromiso

entre la obtención de valores elevados de tensión máxima y módulo de elasticidad del material, por una parte, y valores aceptables de su deformación máxima y de su densidad de energía de deformación, por otra. La superficie del material curado en esas condiciones es homogénea, sin burbujas.

- El secado de la matriz fenólica elimina en torno a un 38 % de humedad. Las condiciones óptimas de secado de la matriz son 70 °C, a vacío, y un tiempo de 100 h.
- Los valores de las propiedades mecánicas (ensayos de tracción y flexión) de la matriz fenólica curada y secada en las condiciones óptimas son: tensión máxima de 13,28 y 24,20 MPa, deformación máxima de 1,86 y 2,31 %, módulo de elasticidad de 835,04 y 689,46 MPa y densidad de energía de deformación de $1,32 \cdot 10^5$ y $2,53 \cdot 10^5$ J/m³.

4. Materiales compuestos reforzados con las fibras de viscosa

- La compatibilidad entre las fibras celulósicas y la matriz fenólica que conforman el material compuesto mejora un 5 %, en términos de reducción del ángulo de contacto, cuando dichas fibras se modifican a través de los tratamientos con NaOH al 1 o al 5 % y un 10 y 17 % cuando se emplean los silanos APS y AAPS en sus condiciones óptimas, respectivamente.
- Entre las distintas modificaciones de las fibras celulósicas que se han aplicado, los dos tratamientos que mejoran en mayor medida las propiedades mecánicas de los materiales compuestos resultantes son el tratamiento de las fibras celulósicas con NaOH al 1 % y el empleo del silano AAPS al 1,5 % como agente de acoplamiento fibra-matriz. El primero mejora las propiedades de flexión de los materiales compuestos, mientras que el segundo mejora tanto sus propiedades de tracción como las de flexión.
- En el estudio de la influencia del porcentaje de refuerzo sobre las propiedades de los materiales compuestos se obtiene un máximo para la mayor parte de las mismas, tanto en los ensayos de tracción como en los de flexión. Con bajos porcentajes de fibras celulósicas (1 %) el material compuesto es más heterogéneo que la matriz fenólica de partida (sin reforzar) y presenta propiedades mecánicas insuficientes. Con porcentajes de refuerzo intermedios

(3 y 5 %) se produce el incremento de las propiedades mecánicas del material, al prevalecer el carácter reforzante de las fibras en el material por encima de la alteración de la homogeneidad que introducen. Con altos porcentajes de fibras celulósicas (7 %) vuelven a reducirse las propiedades mecánicas de los materiales compuestos debido a que aparecen cúmulos de dichas fibras que impiden la correcta transferencia de tensiones entre la matriz y estas últimas.

- La incorporación de las fibras celulósicas, aun sin tratar, como refuerzo de los materiales compuestos mejora su estabilidad térmica. Los tratamientos de las fibras con NaOH al 1 % y con el silano AAPS al 1,5 % mejoran aún más las propiedades térmicas de los materiales compuestos resultantes.
- El material compuesto que en conjunto ofrece las mejores propiedades es el reforzado con un 3 % de fibra celulósica tipo viscosa modificada con el silano AAPS al 1,5 % durante 100 min, que actúa como agente de acoplamiento fibra-matriz. Los valores de las propiedades mecánicas de este material en los ensayos de tracción y flexión son: tensión máxima de 16,65 y 25,13 MPa, deformación máxima de 2,82 y 2,39 %, módulo de elasticidad de 870,48 y 726,86 MPa y densidad de energía de deformación de $2,77 \cdot 10^5$ y $2,73 \cdot 10^5$ J/m³.

7 BIBLIOGRAFÍA

7 BIBLIOGRAFÍA

Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Duarte, A.P.; Ben Salah, A.; Gandini, A.; "Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: development of surface properties". *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2004, 24, 43-54.

Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Dufresne, A.; Gandini, A.; "Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: Effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose-thermoset composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98, 974-984.

Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Dufresne, A.; "Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading". *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 1627-1639.

Adamson, A.W.; "Physical chemistry of surfaces". Ed. John Wiley and Sons, Nueva York, 1982.

Adusumali, R.B.; Reifferscheid, M.; Weber, H.; Roeder, T.; Sixta, H.; Gindl, W.; "Mechanical properties of regenerated cellulose fibres for composites". *Macromolecular Symposia*, 2006, 244, 119-125.

Ahmad, I.; Baharum, A.; Abdullah, I.; "Effect of extrusion rate and fiber loading on mechanical properties of Twaron fiber-thermoplastic natural rubber (TPNR) composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2006, 25, 957-965.

Akil, H.M.; Omar, M.F.; Mazuki, A.A.M.; Safiee, S.; Ishak, Z.A.M.; Abu Bakar, A.; "Kenaf fiber reinforced composites: A review". *Materials and Design*, 2011, 32, 4107-4121.

Albano, C.; Ichazo, M.; González, J.; Delgado, M.; Poleo, R.; "Effects of filler treatments on the mechanical and morphological behavior of PP+wood flour and PP+sisal fiber". *Materials Research Innovations*, 2001, 4, 284-293.

Alvarez, V.; Rodriguez, E.; Vázquez, A.; "Thermal degradation and decomposition of jute/vinylester composites". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85, 383-389.

Anderson, M.J.; Whitcomb, P.J.; "Optimize your process-Optimization efforts". *Chemical Engineering Progress*, 1996, 92, 51-60.

Ashby, M.F.; Jones, D.R.H.; "Materiales para ingeniería 2. Introducción a la microestructura, el procesamiento y el diseño". Ed. Reverté, Barcelona, 2009.

Ass, B.A.P.; Belgacem, M.N.; Frollini, E.; "Mercerized linters cellulose: characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride". *Carbohydrate Polymers*, 2006, 63, 19-29.

ASTM-D638; "Standard test method for tensile properties of plastics". ASTM International, 2003.

ASTM-D790; "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials". ASTM International, 2003.

- Avérous, L.; Le Digabel, F.; "Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers". *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66, 480-493.
- Aziz, S.H.; Ansell, M.P.; Clarke, S.J.; Panteny, S.R.; "Modified polyester resins for natural fibre composites". *Composites Science and Technology*, 2005, 65, 525-535.
- Bakare, I.O.; Okieimen, F.E.; Pavithran, C.; Abdul Khalil, H.P.S.; Brahmakumar, M.; "Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites". *Materials and Design*, 2010, 31, 4274-4280.
- Barbero, E.J.; "Introduction to composite materials design". Ed. Taylor & Francis, Filadelfia, 1999.
- Barkoula, N.M.; Garkhail, S.K.; "Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate". *Industrial Crops and Products*, 2010, 31, 34-42.
- Bastidas, J.C.; Venditti, R.; Pawlak, J.; Gilbert, R.; Zauscher, S.; Kadla, J.F.; "Chemical force microscopy of cellulosic fibers". *Carbohydrate Polymers*, 2005, 62, 369-378.
- Ben, G.; Kihara, Y.; Nakamori, K.; Aoki, Y.; "Examination of heat resistant tensile properties and molding conditions of green composites composed of kenaf fibers and PLA resin". *Advanced Composite Materials*, 2007, 16, 361-376.
- Benning, C.J.; "Chemistry and physics of foam formation". Ed. Wiley-Interscience, Nueva York, 1969.
- Besednjak, A.; "Materiales compuestos: Procesos de fabricación de embarcaciones". Ed. Nautica UPC, Barcelona, 2005.
- Beshay, A.; Hoa, S.V.; "Improved interface bonding between cellulosic fibers and thermoplastics". *Science and Engineering of Composite Materials*, 1992, 2, 85-97.
- Bisanda, E.T.N.; Ansell, M.P.; "The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites". *Composites Science and Technology*, 1991, 41, 165-178.

Bisanda, E.T.N.; Ansell, M.P.; "Properties of sisal-CNSL composites". *Journal of Materials Science*, 1992, 27, 1690-1700.

Bledzki, A.K.; Gassan, J.; "Composites reinforced with cellulose based fibres". *Progress in Polymer Science*, 1999, 24, 221-274.

Bledzki, A.K.; Fink, H.P.; Specht, K.; "Unidirectional hemp and flax EP- and PP-composites: Influence of defined fiber treatments". *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93, 2150-2156.

Bledzki, A.K.; Faruk, O.; Sperber, V.E.; "Cars from bio-fibres". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291, 449-457.

Bledzki, A.K.; Jazskiewicz, A.; Scherzer, D.; "Natural fibre and biocomposites for technical applications". *Bioplast Magazine*, 2008, 3, 12-15.

Bledzki, A.K.; Jazskiewicz, A.; Scherzer, D.; "Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40, 404-412.

Bledzki, A.K.; Jazskiewicz, A.; "Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres - A comparative study to PP". *Composites Science and Technology*, 2010, 70, 1687-1696.

Bodros, E.; Pillin, I.; "Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fibre be used in structural applications?". *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 462-470.

Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S.; "Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos". Ed. Reverté, Barcelona, 1989.

Bragg, W.L.; "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal". *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1913, 17, 43-57.

- Brahmakumar, M.; Pavithran, C.; Pillai, R.; "Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites". *Composites Science and Technology*, 2005, 65, 563-569.
- Britcher, L.G.; Kehoe, D.C.; Matisons, J.G.; Swincer, A.G.; "Siloxane coupling agents". *Macromolecules*, 1995, 28, 3110-3118.
- Brochier, M.C.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Gandini, A.; "Silane adsorption onto cellulose fibers: Hydrolysis and condensation reactions". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 289, 249-261.
- Broek, D.; "Elementary engineering fracture mechanics". Ed. Martinus Nijhoff, Dordrecht, 1982.
- Carrillo, F.; "Caracterización estructural de fibras lyocell y su comportamiento frente a procesos de degradación". Tesis Doctoral, Tarrasa, Universidad Politécnica de Cataluña, 2002.
- Carvalho, R.F.; "Sisal composites to reinforcement of timber structures". Tesis Doctoral, Sao Carlos, Universidad de Sao Paulo, 2005.
- Castellano, M.; Gandini, A.; Fabbri, P.; Belgacem, M.N.; "Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur?". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 273, 505-511.
- Chand, N.; Rohatgi, P.K.; "Adhesion of sisal fibre-polyester system". *Polymer Communications Guildford*, 1986, 27, 157-160.
- Chawla, K.K.; "Composite materials. Science and engineering". Ed. Springer-Verlag, Nueva York, 1997.
- Chiang, C.H.; Ishida, H.; Koenig, J.L.; "The structure of $[\gamma]$ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 74, 396-404.

Cho, D.; Seo, J.M.; Lee, H.S.; Cho, C.W.; Han, S.O.; Park, W.H.; "Property improvement of natural fiber-reinforced green composites by water treatment". *Advanced Composite Materials*, 2007, 16, 299-314.

Colom, X.; Carrillo, F.; "Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment". *European Polymer Journal*, 2002, 38, 2225-2230.

Cotgreave, T.C.; Shortall, J.B.; "The mechanism of reinforcement of polyurethane foam by high-modulus chopped fibres". *Journal of Materials Science*, 1977, 12, 708-717.

Cross, C.F.; Bevan, E.J.; Beadle, C.; "Improvements in dissolving cellulose and allied compounds". British Patent 8700 (May 7th 1892).

Daniel, C.; "Use of half-normal plots in interpreting factorial two level experiments". *Technometrics*, 1959, 1, 311-342.

Davoodi, M.M.; Sapuan, S.M.; Ahmad, D.; Ali, A.; Khalina, A.; Jonoobi, M.; "Mechanical properties of hybrid kenaf/glass reinforced epoxy composite for passenger car bumper beam". *Materials and Design*, 2010, 31, 4927-4932.

Dinand, E.; Vignon, M.; Chanzy, H.; Heux, L.; "Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I→cellulose II". *Cellulose*, 2002, 9, 7-18.

Doan, T.T.L.; Gao, S.L.; Mäder, E.; "Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification". *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 952-963.

Duhovic, M.; Horbach, S.; Bhattacharyya, D.; "Improving the interface strength in flax fibre poly(lactic) acid composites". *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2009, 3, 188-198.

Dweib, M.A.; Hu, B.; Shenton Iii, H.W.; Wool, R.P.; "Bio-based composite roof structure: Manufacturing and processing issues". *Composite Structures*, 2006, 74, 379-388.

- Eichhorn, S.J.; Young, R.J.; "Composite micromechanics of hemp fibres and epoxy resin microdroplets". *Composites Science and Technology*, 2004, 64, 767-772.
- Espert, A.; Vilaplana, F.; Karlsson, S.; "Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35, 1267-1276.
- Facca, A.G.; Kortschot, M.T.; Yan, N.; "Predicting the elastic modulus of natural fiber reinforced thermoplastics". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007a, 37, 1660-1671.
- Facca, A.G.; Kortschot, M.T.; Yan, N.; "Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics". *Composites Science and Technology*, 2007b, 67, 2454-2466.
- Felix, J.M.; Carlsson, C.M.G.; Gatenholm, P.; "Adhesion characteristics of oxygen plasma-treated rayon fibers". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1994, 8, 163-180.
- Ferrigno, T.H.; "Rigid plastics foams". Ed. Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1967.
- Fink, H.; Weigel, P.; Purz, H.J.; Ganster, J.; "Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions". *Progress in Polymer Science*, 2001, 26, 1473-1524.
- Folkes, M.J.; "Short fiber reinforced thermoplastics". Ed. John Wiley and Sons, Nueva York, 1982.
- Franco, A.; Seavey, K.C.; Gumaer, J.; Glasser, W.G.; "Continuous cellulose fiber-reinforced cellulose ester composites III. Commercial matrix and fiber options". *Cellulose*, 2001, 8, 171-179.
- Frollini, E.; Paiva, J.M.F.; Trindade, W.G.; Razera, I.A.T.; Tita, S.P.; "Natural fibers, polymers and composites". Academic Publishers, Nueva York, 2004.

Fuqua, M.A.; Ulven, C.A.; "Preparation and characterization of polypropylene composites reinforced with modified lignocellulosic corn fiber". *The Canadian Society for Bioengineering*. Providence, Rhode Island, 2008.

Ganster, J.; Fink, H.P.; "Novel cellulose fibre reinforced thermoplastic materials". *Cellulose*, 2006, 13, 271-280.

Ganster, J.; Fink, H.P.; Pinnow, M.; "High-tenacity man-made cellulose fibre reinforced thermoplastics - Injection moulding compounds with polypropylene and alternative matrices". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37, 1796-1804.

Garcia, C.; Jaldon; Dupeyre, D.; Vignon, M.R.; "Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment". *Biomass and Bioenergy*, 1998, 14, 251-260.

Gassan, J.; Bledzki, A.K.; "The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1997, 28, 1001-1005.

Gassan, J.; Bledzki, A.K.; "Possibilities for improving the mechanical properties of jute/epoxy composites by alkali treatment of fibres". *Composites Science and Technology*, 1999, 59, 1303-1309.

Gassan, J.; Mildner, I.; Bledzki, A.; "Influence of fiber structure modification on the mechanical properties of flax fiber-epoxy composites". *Mechanics of Composite Materials*, 1999, 35, 435-440.

George, J.; Sreekala, M.S.; Thomas, S.; "A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites". *Polymer Engineering & Science*, 2001, 41, 1471-1485.

Gibson, L.J.; Ashby, M.F.; "Cellular solids: structure and properties". Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

Graupner, N.; Herrmann, A.S.; Mussig, J.; "Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40, 810-821.

Graupner, N.; Mussig, J.; "A Comparison of the mechanical characteristics of kenaf and lyocell fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, doi:10.1016/j.compositesa.2011.09.007.

Groover, M.P.; "Fundamentos de manufactura moderna. Materiales, procesos y sistemas". Ed. Prentice-Hall Hispanoamericana, Estado de México, 1997.

Gu, H.; "Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment". *Materials and Design*, 2009, 30, 3931-3934.

Gurgel, L.V.G.; Júnior, O.K.; de Freitas, R.P.; Gil, L.F.; "Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride". *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74, 922-929.

Haider, A.; Eder, A.; "Markets, applications, and processes for wood polymer composites in Europe". *International Conference on Processing Technologies for the forest and bio-based products industries*. Salzburgo/Kuchl, Austria, 2010.

Hajnalka, H.; Racz, I.; Anandjiwala, R.D.; "Development of HEMP fibre reinforced polypropylene composites". *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2008, 21, 165-174.

Herrera-Franco, P.; Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, M.; "Development and characterization of a HDPE-sand-natural fiber composite". *Composites Part B: Engineering*, 1997, 28, 331-343.

Herrera-Franco, P.J.; Valadez-González, A.; "Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35, 339-345.

Herrera-Franco, P.J.; Valadez-González, A.; "A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites". *Composites Part B: Engineering*, 2005, 36, 597-608.

Holbery, J.; Houston, D.; "Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications". *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2006, 58, 80-86.

Hu, R.; Lim, J.K.; "Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fibre reinforced polylactic acid composites". *Journal of Composite Materials*, 2007, 41, 1655-1669.

Huda, M.S.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Misra, M.; "Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study". *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 1813-1824.

Huda, M.S.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Misra, M.; "Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers". *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 424-432.

Hull, D.; Clyne, T.W.; "An introduction to composite materials". Cambridge University Press, Nueva York, 1981.

Hurtubise, F.G.; Krässig, H.; "Classification of Fine Structural Characteristics in Cellulose by Infrared Spectroscopy. Use of Potassium Bromide Pellet Technique". *Analytical Chemistry*, 1960, 32, 177-181.

Idicula, M.; Boudenne, A.; Umadevi, L.; Ibos, L.; Candau, Y.; Thomas, S.; "Thermophysical properties of natural fibre reinforced polyester composites". *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 2719-2725.

Irawan, A.P.; Soemardi, T.P.; Widjajalaksmi, K.; Reksoprodjo, A.H.S.; "Tensile and flexural strength of ramie fiber reinforced epoxy composites for socket prosthesis application". *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 2011, 6, 46-50.

Jacob, M.; Joseph, S.; Pothan, L.A.; Thomas, S.; "A study of advances in characterization of interfaces and fiber surfaces in lignocellulosic fiber-reinforced composites". *Composite Interfaces*, 2005, 12, 95-124.

Jähn, A.; Schröder, M.W.; Fütting, M.; Schenzel, K.; Diepenbrock, W.; "Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58, 2271-2279.

Jin, H.; Zha, C.; Gu, L.; "Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution". *Carbohydrate Research*, 2007, 342, 851-858.

Joseph, S.; Sreekala, M.S.; Oommen, Z.; Koshy, P.; Thomas, S.; "A comparison of the mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres". *Composites Science and Technology*, 2002, 62, 1857-1868.

Joseph, P.V.; Joseph, K.; Thomas, S.; Pillai, C.K.S.; Prasad, V.S.; Groeninckx, G.; Sarkissova, M.; "The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003a, 34, 253-266.

Joseph, P.V.; Mathew, G.; Joseph, K.; Groeninckx, G.; Thomas, S.; "Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003b, 34, 275-290.

Kabir, M.M.; Wang, H.; Lau, K.T.; Cardona, F.; Aravinthan, T.; "Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites". *Composites Part B: Engineering*, 2011, doi:10.1016/j.compositesb.2011.06.003.

Kaddami, H.; Dufresne, A.; Khelifi, B.; Bendahou, A.; Taourirte, M.; Raihane, M.; Issartel, N.; Sautereau, H.; Gérard, J.-F.; Sami, N.; "Short palm tree fibers - Thermoset matrices composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37, 1413-1422.

Karthikeyan, C.S.; Sankaran, S.; Kumar, M.N.J.; Kishore; "Processing and compressive strengths of syntactic foams with and without fibrous reinforcements". *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81, 405-411.

Khasbaatar, A.D.; Chun, Y.J.; Choi, U.S.; "Synthesis and thermal study on viscose rayon succinate coupled with metals and viscose rayon succinic silane". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, 13, 1109-1116.

Khoathane, M.C.; Vorster, O.C.; Sadiku, E.R.; "Hemp fiber-reinforced 1-pentene/polypropylene copolymer: the effect of fiber loading on the mechanical and thermal characteristics of the composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, 27, 1533-1544.

Kim, J.K.; Mai, Y.W.; "Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites ". Ed. Elsevier, Amsterdam, 1998.

Komai, K.; Minoshima, K.; Tanaka, K.; Tokura, T.; "Effects of stress waveform and water absorption on the fatigue strength of angle-ply aramid fiber/epoxy composites". *International Journal of Fatigue*, 2002, 24, 339-348.

Kong, K.; Eichhorn, S.J.; "Crystalline and amorphous deformation of process-controlled cellulose-II fibres". *Polymer*, 2005, 46, 6380-6390.

Kroschwitz, J.I.; "Encyclopedia of Chemical Technology". Ed. Wiley-Interscience, Nueva York, 1993.

Ku, H.; Wang, H.; Pattarachaiyakoo, N.; Trada, M.; "A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites". *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42, 856-873.

La Mantia, F.P.; Morreale, M.; "Green composites: A brief review". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42, 579-588.

Lee, S.; Wang, S.; "Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37, 80-91.

Lee, B.H.; Kim, H.J.; Yu, W.R.; "Fabrication of long and discontinuous natural fiber reinforced polypropylene biocomposites and their mechanical properties". *Fibers and Polymers*, 2009, 10, 83-90.

Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.; "Properties and structure of solvent-spun and viscose-type fibres in the swollen state". *Colloid and Polymer Science*, 1993, 271, 460-468.

Lenz, J.; Schurz, J.; Wrentschur, E.; "On the elongation mechanism of regenerated cellulose fibres". *Holzforschung*, 1994, 48, 72-76.

Li, Y.; Mai, Y.; Ye, L.; "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments". *Composites Science and Technology*, 2000, 60, 2037-2055.

Li, X.; Panigrahi, S.; Tabil, L.G.; Crerar, W.J.; "Flax fiber-reinforced composites and the effect of chemical treatments on their properties". *The Society for Engineering in Agricultural, Food, and Biological Systems*, 2004.

Li, X.; Tabil, L.G.; Panigrahi, S.; Crerar, W.J.; "The influence of fiber content on properties of injection molded flax fiber-HDPE biocomposites". *Canadian Biosystems Engineering Journal*, 2009, 8, 1-10.

Liang, C.Y.; Marchessault, R.H.; "Infrared spectra of crystalline polysaccharides. I. Hydrogen bonds in native celluloses". *Journal of Polymer Science*, 1959a, 37, 385-395.

Liang, C.Y.; Marchessault, R.H.; "Infrared spectra of crystalline polysaccharides. II. Native celluloses in the region from 640 to 1700 cm". *Journal of Polymer Science*, 1959b, 39, 269-278.

Liu, Z.-T.; Yang, Y.; Zhang, L.; Liu, Z.-W.; Xiong, H.; "Study on the cationic modification and dyeing of ramie fiber". *Cellulose*, 2007, 14, 337-345.

Liu, L.; Yu, J.; Cheng, L.; Qu, W.; "Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40, 669-674.

Ma, X.; Yu, J.; Kennedy, J.F.; "Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites". *Carbohydrate Polymers*, 2005, 62, 19-24.

Mäder, E.; "Study of fibre surface treatments for control of interphase properties in composites". *Composites Science and Technology*, 1997, 57, 1077-1088.

Maffezzoli, A.; Caló, E.; Simona, Z.; Mele, G.; Tarzia, A.; Stifani, C.; "Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres". *Composites Science and Technology*, 2004, 64, 839-845.

Maldas, D.; Kokta, B.V.; Daneault, C.; "Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 37, 751-775.

Malkapuram, R.; Kumar, V.; Yuvraj, S.N.; "Recent development in natural fibre reinforced polypropylene composites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, 28, 1169-1189.

Manfredi, L.B.; Puglia, D.; Tomasucci, A.; Kenny, J.M.; Vázquez, A.; "Influence of clay modification on the properties of resol nanocomposites". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, 293, 878-886.

Mansikkamäki, P.; Lahtinen, M.; Rissanen, K.; "The conversion from cellulose I to cellulose II in NaOH mercerization performed in alcohol-water systems: An X-ray powder diffraction study". *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68, 35-43.

Marchessault, R.H.; Liang, C.Y.; "Infrared spectra of crystalline polysaccharides. III. Mercerized cellulose". *Journal of Polymer Science*, 1960, 43, 71-84.

- Martins, M.A.; Forato, L.A.; Mattoso, L.H.C.; Colnago, L.A.; "A solid state ^{13}C high resolution NMR study of raw and chemically treated sisal fibers". *Carbohydrate Polymers*, 2006, 64, 127-133.
- Matías, M.C.; De La Orden, M.U.; González, C.; Martínez, J.; "Comparative spectroscopic study of the modification of cellulosic materials with different coupling agents". *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75, 256-266.
- Matuana, L.M.; Woodhams, R.T.; Balatinecz, J.J.; Park, C.B.; "Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites". *Polymer Composites*, 1998, 19, 446-455.
- Maya, J.J.; Bejoy, F.; Varughese, K.T.; Sabu, T.; "Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39, 352-363.
- McLaughlin, E.C.; "The strength of bagasse fibre-reinforced composites". *Journal of Materials Science*, 1980, 15, 886-890.
- Megiatto, J.D.; Oliveira, F.B.; Rosa, D.S.; Gardrat, C.; Castellan, A.; Frollini, E.; "Renewable resource as reinforcement of polymeric matrices: composites based on phenolic thermosets and chemically modified sisal fibers". *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7, 1121-1131.
- Megiatto, J.D.; Silva, C.G.; Rosa, D.S.; Frollini, E.; "Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties". *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 1109-1121.
- Megiatto, J.D.; Silva, C.G.; Ramires, E.C.; Frollini, E.; "Thermoset matrix reinforced with sisal fibers: Effect of the cure cycle on the properties of the biobased composite". *Polymer Testing*, 2009, 28, 793-800.

Megiatto, J.D.; Ramires, E.C.; Frollini, E.; "Phenolic matrices and sisal fibers modified with hydroxy terminated polybutadiene rubber: Impact strength, water absorption, and morphological aspects of thermosets and composites". *Industrial Crops and Products*, 2010, 31, 178-184.

Michaeli, W.; Wegener, M.; Capella, F.; "Tecnología de los Composites - Plásticos reforzados". Ed. Hanser, Barcelona, 1992.

Michell, A.J.; Willis, D.; "Cellulosic fibres for reinforcement". *Appita*, 1978, 31, 347-354.

Mieck, K.P.; Reußmann, T.; Hauspurg, C.; "Correlations for the fracture work and falling weight impact properties of thermoplastic natural/long fibre composites". *Materialwiss Werkstofftech*, 2000, 31, 169-174.

Milanese, A.C.; Cioffi, M.O.H.; Voorwald, H.J.C.; "Mechanical behavior of natural fiber composites". *Procedia Engineering*, 2011, 10, 2022-2027.

Miller, J.D.; Hoh, K.; Ishida, H.; "Studies of the simulation of silane coupling agent structures on particulate fillers; the pH effect". *Polymer Composites*, 1984, 5, 18-28.

Miller, J.D.; Ishida, H.; Maurer, F.H.J.; "Controlling and monitoring interfacial reactions in composites of azidosilane modified glass filled polyethylene". *Polymer Composites*, 1988, 9, 12-19.

Miravete, A.; "Materiales Compuestos I". Ed. Reverté, Barcelona, 2007.

Misra, S.; Mohanty, A.K.; Drzai, L.T.; Misra, M.; Hinrichsen, G.; "A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289, 955-974.

Mohanty, A.K.; Khan, M.A.; Hinrichsen, G.; "Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/Biopol composites". *Composites Science and Technology*, 2000a, 60, 1115-1124.

Mohanty, A.K.; Misra, M.; Hinrichsen, G.; "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000b, 276-277, 1-24.

Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T.; "Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world". *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10, 19-26.

Mohanty, A.K.; Wibowo, A.; Misra, M.; Drzal, L.T.; "Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35, 363-370.

Mohanty, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T.; "Natural fibers, biopolymers, and biocomposites". CRC Press, Taylor & Francis Group, Michigan, 2005.

Montgomery, D.C.; "Diseño y análisis de experimentos". Grupo Ed. Iberoamérica, México, 1991.

Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P.; "Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization". *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84, 2222-2234.

Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P.; "Hemp fibre reinforced cashew nut shell liquid composites". *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1297-1305.

Nachtigall, S.M.B.; Stedile, F.C.; Felix, A.H.O.; Mauler, R.S.; "Polypropylene functionalization with vinyltriethoxysilane". *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72, 1313-1319.

Navinchand, K.A.C.; Rohatgi, P.K.; "Structure and properties of Ipomoea cornea: its performance in polymers, clay and cement base composites". *International Conference on Low Cost Housing for Developing Countries*. Roorkee, India, 1984.

Nelson, M.L.; O'Connor, R.T.; "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal latticed type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose". *Journal of Applied Polymer Science*, 1964a, 8, 1311-1324.

Nelson, M.L.; O'Connor, R.T.; "Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II". *Journal of Applied Polymer Science*, 1964b, 8, 1325-1341.

Neumann, A.W.; Good, R.J.; "Techniques of measuring contact angles, surface and colloid science, vol. II, Experimental methods". Ed. Plenum Press, Nueva York, 1979.

Nikonenko, N.A.; Buslov, D.K.; Sushko, N.I.; Zhibankov, R.G.; "Spectroscopic manifestation of stretching vibrations of glycosidic linkage in polysaccharides". *Journal of Molecular Structure*, 2005, 752, 20-24.

Northolt, M.G.; Boerstoel, H.; Maatman, H.; Huisman, R.; Veurink, J.; Elzerman, H.; "The structure and properties of cellulose fibres spun from an anisotropic phosphoric acid solution". *Polymer*, 2001, 42, 8249-8264.

Ochi, S.; "Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites". *Mechanics of Materials*, 2008, 40, 446-452.

Oden, J.T.; "Mechanics of elastic structures". Ed. McGraw-Hill, Nueva York, 1967.

Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J.F.; "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites". *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1317-1324.

Ott, E.; Spurlin, H.M.; Grafflin, M.W.; "Cellulose and cellulose derivatives, Part II". Ed. Interscience, Nueva York, 1954.

Paiva, J.M.F.; Frollini, E.; "Unmodified and modified surface sisal fibers as reinforcement of phenolic and lignophenolic matrices composites: thermal analyses of fibers and composites". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291, 405-417.

Panthapulakkal, S.; Zereskian, A.; Sain, M.; "Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites". *Bioresource Technology*, 2006, 97, 265-272.

Paunikallio, T.; Kasanen, J.; Suvanto, M.; Pakkanen, T.T.; "Influence of maleated polypropylene on mechanical properties of composite made of viscose fiber and polypropylene". *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, 1895-1900.

Paunikallio, T.; Suvanto, M.; Pakkanen, T.T.; "Composition, tensile properties, and dispersion of polypropylene composites reinforced with viscose fibers". *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91, 2676-2684.

Peijs, T.; "Composites for recyclability". *Materials Today*, 2003, 6, 30-35.

Pickering, K.L.; Abdalla, A.; Ji, C.; McDonald, A.G.; Franich, R.A.; "The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34, 915-926.

Pilato, L.; "Phenolic resins: a century of progress". Ed. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2010.

Puglia, D.; Biagiotti, J.; Kenny, J.M.; "A review on natural fibre-based composites - Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry". *Journal of Natural Fibers*, 2005, 1, 23-65.

Ray, D.; Sarkar, B.K.; Rana, A.K.; Bose, N.R.; "Effect of alkali treated jute fibres on composite properties". *Bulletin of Materials Science*, 2001, 24, 129-135.

Razera, I.A.T.; Frollini, E.; "Composites based on jute fibers and phenolic matrices: Properties of fibers and composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91, 1077-1085.

Riedel, U.; Nickel, J.; "Natural fibre-reinforced biopolymers as construction materials - new discoveries". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 272, 34-40.

Roe, P.J.; Ansell, M.P.; "Jute-reinforced polyester composites". *Journal of Materials Science*, 1985, 20, 4015-4020.

Rokbi, M.; Osmani, H.; Imad, A.; Benseddiq, N.; "Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite". *Procedia Engineering*, 2011, 10, 2092-2097.

Rosato, D.; Rosato, D.; "Reinforced plastics handbook". Ed. Elsevier, Oxford, 2004.

Rout, R.K.; Jena, S.N.; Das, S.C.; "Spectral and thermal studies of biomass cured phenolic resin polymers". *Biomass and Bioenergy*, 2003, 25, 329-334.

Saechtling, H.; "International plastics handbook". Ed. Hanser, Múnich, 1987.

Saheb, D.N.; Jog, J.P.; "Natural fiber polymer composites: a review". *Advances in Polymer Technology*, 1999, 18, 351-363.

Salazar, S.; Kerguelen, H.; Cruz, J.; Palacio, M.; Pérez, J.; Gañán, P.; "Desarrollo de composites a partir de residuos agroindustriales potencialmente empleados en transporte masivo". *Scientia et Technica*, 2007, 36, 719-723.

Salon, M.C.; Gerbaud, G.; Abdelmouleh, M.; Bruzzese, C.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; "Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR". *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2007, 45, 473-483.

Samal, R.K.; Panda, B.B.; Rout, S.K.; Mohanty, M.; "Effect of chemical modification on FTIR spectra. I. Physical and chemical behavior of coir". *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58, 745-752.

Satyanarayana, K.G.; Sukumaran, K.; Mukherjee, P.S.; Pavithran, C.; Pillai, S.G.K.; "Natural fibre-polymer composites". *Cement & Concrete Composites*, 1990, 12, 117-136.

Seavey, K.C.; Ghosh, I.; Davis, R.M.; Glasser, W.G.; "Continuous cellulose fiber-reinforced cellulose ester composites. I. Manufacturing options". *Cellulose*, 2001, 8, 149-159.

Seavey, K.C.; Glasser, W.G.; "Continuous cellulose fiber-reinforced cellulose ester composites. II. Fiber surface modification and consolidation conditions". *Cellulose*, 2001, 8, 161-169.

Serier, A.; Pascault, J.P.; Lam, T.M.; "Reactions in aminosilane-epoxy prepolymer systems. II. Reactions of alkoxy silane groups with or without the presence of water". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1991, 29, 1125-1131.

Shan, A.N.; Lakkard, S.C.; "Effect of interface modification on the mechanical properties of polystyrene-sisal fiber composites". *Fibre Science and Technology*, 1981, 15, 41-46.

Shibata, M.; Oyamada, S.; Kobayashi, S.; Yaginuma, D.; "Mechanical properties and biodegradability of green composites based on biodegradable polyesters and lyocell fabric". *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92, 3857-3863.

Siaotong, B.A.C.; Tabil, L.G.; Panigrahi, S.A.; Crerar, W.J.; "Determination of optimum extrusion parameters in compounding flax fibre reinforced polyethylene composites". *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 2006.

Silva, J.L.G.; Al-Qureshi, H.A.; "Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin". *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 92-93, 124-128.

Singha, A.S.; Thakur, V.K.; "Fabrication of hibiscus sabdariffa fibre reinforced polymer composites". *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17, 541-553.

Smith, W.F.; Hashemi, J.; "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales". Ed. McGraw Hill, Madrid, 2006.

Soriano, D.; Mazo, A.; Rubio, J.; Rubio, F.; Oteo, J.L.; "Degradación térmica de nanocomposites TEOS/resol y γ -APS/resol". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2006, 45, 379-388.

Sreekala, M.S.; Kumaran, M.G.; Joseph, S.; Jacob, M.; Thomas, S.; "Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance". *Applied Composite Materials*, 2000, 7, 295-329.

Sridhar, M.K.; Basavarajappa, G.; Kasturi, S.G.; Balusubramanian, N.; "Evaluation of jute as a reinforcement in composites". *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 1982, 7, 87-92.

Susheel, K.; Kaith, B.S.; "Mechanical properties of phenolic composites reinforced with flax-g-copolymers prepared under different reaction conditions - A comparative study". *E-Journal of Chemistry*, 2008, 5, 177-184.

Tanaka, K.; Minoshima, K.; Grela, W.; Komai, K.; "Characterization of the aramid/epoxy interfacial properties by means of pull-out test and influence of water absorption". *Composites Science and Technology*, 2002, 62, 2169-2177.

Tesoro, G.; Wu, Y.; "Silane coupling agents: the role of the organofunctional group". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1991, 5, 771-784.

Trejo-O'reilly, J.A.; Cavaillé, J.Y.; Paillet, M.; Gandini, A.; Herrera-Franco, P.; Cauich, J.; "Interfacial properties of regenerated cellulose fiber/polystyrene composite materials. Effect of the coupling agent's structure on the micromechanical behavior". *Polymer Composites*, 2000, 21, 65-71.

Trindade, W.G.; Hoareau, W.; Razera, I.A.T.; Ruggiero, R.; Frollini, E.; Castellan, A.; "Phenolic thermoset matrix reinforced with sugar cane bagasse fibers: attempt to develop a new fiber surface chemical modification involving formation of quinones followed by reaction with furfuryl alcohol". *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289, 728-736.

Trindade, W.G.; Hoareau, W.; Megiatto, J.D.; Razera, I.A.T.; Castellan, A.; Frollini, E.; "Thermoset phenolic matrices reinforced with unmodified and surface-grafted furfuryl alcohol sugar cane bagasse and curaua fibers: properties of fibers and composites". *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2485-2496.

Tsoumis, G.; "Science and technology of wood: structure, properties and utilization". Ed. Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1991.

- Vaikhanski, L.; Nutt, S.R.; "Fiber-reinforced composite foam from expandable PVC microspheres". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34, 1245-1253.
- Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J.M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J.; "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites". *Composites Part B: Engineering*, 1999a, 30, 309-320.
- Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J.M.; Olayo, R.; Herrera-Franco, P.J.; "Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent". *Composites Part B: Engineering*, 1999b, 30, 321-331.
- Vallejos, M.E.; "Aprovechamiento integral del Cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno". Tesis Doctoral, Gerona, Universidad de Gerona, 2006.
- Wake, W.C.; "Theories of adhesion and uses of adhesives: a review". *Polymer*, 1978, 19, 291-308.
- Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I.; "Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?". *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1259-1264.
- Weigel, P.; Ganster, J.; Fink, H.P.; "Polypropylen cellulose-compounds". *Kunststoffe*, 2002, 92, 95-97.
- Wielen, L.C.V.; Östenson, M.; Gatenholm, P.; Ragauskas, A.J.; "Surface modification of cellulosic fibers using dielectric-barrier discharge". *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65, 179-184.
- Witten, E.; Schuster, A.; "Composites market report: market developments, challenges, and chances". *European Composites Industry Association (EuCIA)*, 2010.
- Wötzel, K.; Wirth, R.; Flake, M.; "Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 272, 121-127.

Xie, Y.; Hill, C.A.S.; Xiao, Z.; Militz, H.; Mai, C.; "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41, 806-819.

Xu, Y.; Lu, Z.; Tang, R.; "Structure and thermal properties of bamboo viscose, Tencel and conventional viscose fiber". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 89, 197-201.

Xue, Y.; Veazie, D.R.; Glinsey, C.; Horstemeyer, M.F.; Rowell, R.M.; "Environmental effects on the mechanical and thermomechanical properties of aspen fiber-polypropylene composites". *Composites Part B: Engineering*, 2007, 38, 152-158.

Zeronian, S.H.; "Mechanical properties of cotton fibres". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 47, 445-461.

Zhang, W.; Okubayashi, S.; Bechtold, T.; "Fibrillation tendency of cellulosic fibers-Part 4. Effects of alkali pretreatment of various cellulosic fibers". *Carbohydrate Polymers*, 2005a, 61, 427-433.

Zhang, M.Q.; Rong, M.Z.; Lu, X.; "Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources: All-plant fiber composites". *Composites Science and Technology*, 2005b, 65, 2514-2525.

Zuluaga, R.; Putaux, J.L.; Cruz, J.; Vélez, J.; Mondragon, I.; Gañán, P.; "Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features". *Carbohydrate Polymers*, 2009, 76, 51-59.